



저작자표시-비영리 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사 학위논문

전사기술을 이용한 상·하부 소자가
고분자·단분자 활성층으로 이루어진
유기 하이브리드 탠덤 태양전지의 제작

**Fabrication of organic hybrid tandem solar cells
based on bottom small molecule and top polymer
subcells using thin-film transfer technique**

2017년 2월

서울대학교 대학원

융합과학부 나노융합전공

황 혜 진

전사기술을 이용한 상·하부 소자가
고분자·단분자 활성층으로 이루어진
유기 하이브리드 탠덤 태양전지의 제작

지도교수 김 창 순

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함

2017년 2월

서울대학교 대학원

융합과학부 나노융합전공

황 혜 진

황혜진의 석사학위논문을 인준함

2017년 2월

위 원 장 김 연 상 (인)

부 위 원 장 김 창 순 (인)

위 원 박 원 철 (인)

초록

전사기술을 이용한 상·하부 소자가 고분자·단분자 활성층으로 이루어진 유기 하이브리드 탠덤 태양전지의 제작

본 논문에서는 PDMS 도장을 사용한 개선된 박막전사 기술을 바탕으로 단분자 활성층 위에 유기 용매에 의한 손상 없이 고분자 활성층을 형성하였다. 본 연구에서 소개하는 소자는 유기 하이브리드 탠덤 태양전지의 상부 고분자 활성층을 구현하는 방법으로 박막전사 기술이 적용된 최초의 소자이다.

개선된 박막전사 기술을 이용하여 상부 활성층을 형성한 소자와 하부 소자의 접촉 계면을 확인하기 위해 투과전자현미경을 이용하여 단면을 분석하였다. 이를 통해 박막전사 기술로 형성한 상부 고분자 활성층이 하부 단분자층의 손상 없이 잘 구현된 것을 확인하였다. 제작한 소자의 광전 변환 특성을 확인하기 위해 전류-전압 특성을 측정하고 이를 분석하였다. 제작한 유기 하이브리드 탠덤 태양전지는 각각을 구성하는 내부소자의 개방전압을 합한 값의 98.6%에 달하는

1.46 V의 개방전압 값을 가진다. 소자가 직렬연결 구조를 가진 것을 고려하면 측정된 개방전압 값은 제안한 소자가 가질 수 있는 매우 이상적인 값을 알 수 있다. 또한, 본 논문에서 소개하는 탠덤 태양전지는 지금까지 보고된 유기 하이브리드 탠덤 태양전지 중에서 가장 높은 효율인 6.26%를 달성하였다.

본 연구에서는 박막전사 기술의 개선을 통해 본 기술의 응용범위를 확장하여 고밴드갭 고분자뿐만 아니라 저밴드갭 고분자도 전사할 수 있도록 하였다. 그리고 이렇게 개선한 기술은 단분자-고분자 유기 하이브리드 탠덤 태양전지를 제작하는데도 매우 효과적이라는 것을 실험을 통해 증명하였다. 결과적으로 본 논문에서는 그동안 유기 하이브리드 탠덤 태양전지가 가지고 있던 구조적인 제약을 전사기술을 이용하여 해결하였다. 그리고 추후 개발될 물질을 이용하여 더 다양한 활성층 물질 조합과 높은 효율을 갖는 유기 하이브리드 탠덤 태양전지를 제작할 수 있는 가능성을 확인하였다.

주요어 : 유기 하이브리드 탠덤 태양전지, 고분자 활성층, 단분자 활성층,
박막전사 기술

학 번 : 2014-24836

목차

초록	i
목차	iii
그림 및 표 목차	v
제1장 서론	1
제2장 연구의 배경	4
제 1 절 유기 태양전지	4
제 2 절 유기 탠덤 태양전지	8
제 3 절 유기 하이브리드 탠덤 태양전지의 연구동향	10
제3장 소자의 설계 및 제작	14
제 1 절 박막전사 기술	14
제 2 절 활성층의 흡수 특성	16
제 3 절 시뮬레이션을 이용한 소자 설계	20
제 4 절 태양전지 소자 제작 방법	24
제 5 절 태양전지 소자 측정 방법	31
제4장 소자의 측정결과 및 분석	32
제 1 절 중간층 구성에 따른 태양전지 특성	32
제 2 절 유기 하이브리드 탠덤 태양전지의 광전 변환 특성	39
제 3 절 외부 양자효율 분석	43
제 4 절 시뮬레이션 결과 비교 분석	44
제 5 절 투과전자현미경을 이용한 단면 분석	46
제5장 결론	49

참고문헌	51
Abstract	54

그림 및 표 목차

그림 1. 1990년 이래로 보고된 유기 태양전지 효율 전반에 대한 그래프.....	6
그림 2. 유기 태양전지의 구동 메커니즘.....	7
그림 3. 일반적인 태양전지의 IV curve.....	7
그림 4. 유기 탠덤 태양전지의 구동 메커니즘. Bottom cell 은 단파장 영역의 빛을, top cell은 장파장 영역의 빛을 흡수.	9
그림 5. 탠덤 태양전지를 제작하기 위한 두 가지의 연결 방식. (왼쪽)직렬로 연결되었을 때는 각 소자의 V_{oc} 가 더해지고, (오른쪽)병렬로 연결되었을 때는 각 소자의 J_{sc} 가 더해짐.	9
그림 6. 초기에 제안된 유기 하이브리드 탠덤 태양전지.....	12
그림 7. 유기 하이브리드 탠덤 태양전지의 내부 소자들의 단락 전류 매칭을 위한 고분자 층 두께에 대한 연구.....	13
그림 8. 유기 하이브리드 탠덤 태양전지의 효율 향상을 위한 중간층 조합에 대한 연구.....	13
그림 9. 박막전사 기술에 대한 개념도. (왼쪽 위부터 시계방향으로) 전사하고자 하는 물질이 코팅된 PDMS 도장을 타겟 기판 위에 정렬함, 열과 압력을 가해 눌러줌, PDMS 도장 만을 조심스럽게 떼어냄, 전극을 증착하여 소자를 제작.	15
그림 10. 각각의 활성층 분자 구조. (a) Di-[4-(N,N -di-p -tolyl-amino)-phenyl]cyclohexane (TAPC), (b) (5,6)-Fullerene- C_{70} (C_{70}), (c) poly [2,1,3-benzothiadiazole-4,7-diyl[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophene-2,6-diyl]] (PCPDTBT), (d) [6,6]-Phenyl- C_{71} -butyric acid methyl ester (PC $_{70}$ BM).	18
그림 11. 유기 하이브리드 탠덤 태양전지 구조의 모식도.....	19
그림 12. 활성층과 중간층의 흡수 스펙트럼. (빨간색 그래프)TAPC: C_{70} 단분자 활성층의 흡수 스펙트럼, (초록색 그래프)PCPDTBT:PC $_{70}$ BM 고분자 활성층의 흡수 스펙트럼, (파란색 점선 그래프)중간층의 파장에 따른 투과도.....	19
그림 13. 5 wt% TAPC: C_{70} 벌크 이중접합 단분자 활성층의 굴절률 (refractive index, n)과 흡광 계수(extinction coefficient, k).....	22
그림 14. PCPDTBT:PC $_{70}$ BM 벌크 이중접합 고분자 활성층의 굴절률 (refractive index, n)과 흡광 계수(extinction coefficient, k).....	23
그림 15. 탠덤 구조 내에서 TAPC: C_{70} 하부 활성층의 흡수 스펙트럼.	23

그림 16.	유기 하이브리드 탠덤 태양전지를 제작하기 위한 개선된 박막전사 공정의 모식도. (i) PCPDTBT:PC ₇₀ BM 고분자 용액을 PDMS 도장 위에 스핀코팅 한 후, 모든 유기용매를 제거함, (ii) MoO ₃ /TAPC:C ₇₀ /ICL 로 구성된 단분자 하부 소자층 증착, (iii) 두 방법으로 제작한 소자를 정렬, (iv) 열과 압력을 가해 전사, (v) PDMS 도장 제거, (vi) 전극 증착.....	29
그림 17.	각각의 소자를 제작하는 방법을 간단하게 나타낸 개념도. (a) PCPDTBT:PC ₇₀ BM 단일 소자 제작 방법, (b) TAPC:C ₇₀ 단일 소자 제작 방법, (c) 스핀코팅으로 상부 활성층을 형성한 탠덤 태양전지 제작 방법(순서: 왼쪽에서 오른쪽으로).....	30
그림 18.	박막 전사 기술을 사용하여 제작한 PCPDTBT:PC ₇₀ BM 단일 소자. (왼쪽) 전사가 끝난 PDMS 도장, (오른쪽) 전사된 활성층을 기반으로 제작한 단일 소자.....	30
그림 19.	(a)Bphen 과 (b)PTCBI 의 분자구조.	35
그림 20.	Bphen/Ag/HAT-CN 과 PTCBI/Ag/HAT-CN 을 각각 중간층으로 사용한 유기 하이브리드 탠덤 태양전지의 전류-전압 특성커브.....	35
그림 21.	전자 수송층 물질로 PTCBI, PTCBI:C ₇₀ 를 각각 사용하여 제작한 TAPC:C ₇₀ 단일 소자의 전류-전압 특성커브.....	37
그림 22.	(a) TAPC:C ₇₀ 두께에 따른 유기 하이브리드 탠덤 태양전지의 전류밀도-전압($J-V$) 특성. (b) TAPC:C ₇₀ 두께가 120nm 일 때의 $J-V$ 특성. 단일 소자는 각각 PCPDTBT:PC ₇₀ BM(초록색 사각형), TAPC:C ₇₀ (빨간색 삼각형)이고 스핀코팅으로 제작한 소자(점선)..	41
그림 23.	TAPC:C ₇₀ , PCPDTBT:PC ₇₀ BM 단일 소자와 박막전사 기술을 사용하여 제작한 탠덤 소자 의 EQE 측정 결과 그래프.	43
그림 24.	활성층 두께에 따른 시뮬레이션으로 구한 J_{sc} (실선)와 실제 측정한 J_{sc} (원), (삽입된 그래프) TAPC:C ₇₀ 두께에 따른 상, 하부 소자의 J_{sc} 계산 결과.	45
그림 25.	스핀코팅 공정으로 제작한 탠덤 소자(a)와 박막전사 공정을 이용하여 제작한 탠덤 소자(b)의 단면 사진. (c)와 (d)는 (b)에서의 네모영역을 각각 확대한 사진. (d)의 (iv)는 (b)사진에서 보이는 하얀색 띠의 일부분.	48

표 1.	Bphen/Ag/HAT-CN 과 PTCBI/Ag/HAT-CN 을 각각 중간층으로 사용한 유기 하이브리드 탠덤 태양전지의 광전 변환 특성표.....	36
표 2.	전자 수송층 물질로 PTCBI, PTCBI:C ₇₀ 를 각각 사용하여 제작한 TAPC:C ₇₀ 단일 소자의 광전 변환 특성표.	38
표 3.	각각의 태양전지 소자의 광전 변환 특성표.....	42

제1장 서론

신 재생 에너지 소자인 유기 태양전지는 제작 비용이 저렴하고 가벼우며 유연한 기판 위에 제작이 가능한 장점이 있다[1-5]. 하지만 여러 장점에도 불구하고, 유기 태양전지는 실리콘 기반의 무기 태양전지 및 CIGS 기반의 태양전지와 비교하여 낮은 전력변환 효율을 보이는 한계가 있기 때문에[6] 이러한 단점을 극복하기 위해 새로운 물질[4], 소자 구조[7], 공정방법[8] 등의 관점에서 연구가 이루어지고 있다. 유기 태양전지의 낮은 효율을 극복하기 위한 노력 중 가장 활발히 진행되고 있는 방법은 서로 다른 스펙트럼의 빛을 흡수하는 활성층을 적층한 탠덤 구조의 유기 태양전지를 제작하는 것이다[6-8]. 유기 탠덤 태양전지는 흡수하는 파장대역이 다른 활성층을 적층함으로써 단일소자보다 넓은 파장대역의 빛을 흡수할 수 있고, 단일소자에서 발생할 수 있는 thermalization에 의한 손실을 줄일 수 있으므로 단일 소자에 비하여 높은 에너지 변환효율을 갖는다[7, 12]. 이러한 유기 탠덤 태양전지는 활성층을 구성하는 물질의 종류에 따라 고분자 탠덤 태양전지[13], 단분자 탠덤 태양전지[14], 그리고 단분자와 고분자 활성층을 같이 사용하는 하이브리드 탠덤 태양전지로 구분된다[15-19]. 세 종류의 유기 탠덤 태양전지 중 유기 하이브리드 탠덤 태양전지의 경우, 탠덤 태양전지를 구성하는 활성층 선택에 있어서 주로 흡수하는 영역이 각기 다른 활성층의 조합을 찾을 수 있는 경우의 수가 더 많다는

점을 장점으로 꼽을 수 있다. 그러나 이러한 장점에도 불구하고 유기 하이브리드 탠덤 태양전지에 관한 연구는 아직 활발히 이루어지지 않고 있다. 유기 하이브리드 탠덤 태양전지 관련 연구의 더딘 발전의 원인으로는 진공 열증착 방법으로 층을 형성하는 단분자 활성층과 용액공정을 사용하여 층을 형성하는 고분자 활성층의 공정 특성상, 고분자 활성층과 단분자 활성층을 형성하는 순서에 제약이 생기기 때문임을 들 수 있다[15-19]. 증착 공정으로 형성한 단분자 활성층 위에 유기용매 기반의 고분자 활성층을 형성할 경우, 하부 단분자층이 유기용매에 의해 손상되는 문제가 발생한다[20]. 이러한 한계점으로 인해 현재까지 보고된 유기 하이브리드 탠덤 태양전지는 소자의 디자인 측면에서 활성층 물질의 흡수 특성보다는 공정 가능성에 더욱 초점이 맞추어져 있었다[15-19]. 따라서 유기 하이브리드 탠덤 태양전지가 가지는 장점을 효과적으로 활용하기 위해서는 공정방법의 한계를 극복할 방법이 요구된다.

본 논문에서는 Polydimethylsiloxane (PDMS) 도장을 사용한 고분자 박막전사 기술[8]을 바탕으로 고분자 물질 기반의 상부 활성층을 단분자 하부 활성층 및 중간전극 위에 전사하여 유기 하이브리드 탠덤 태양전지를 제작함으로써 공정방법의 한계를 극복하였다. 탠덤 소자의 단분자 활성층으로는 TAPC:C₇₀ 를, 고분자 활성층으로는 PCPDTBT:PC₇₀BM 을 사용하였다. 박막전사 기술을 활용하여 제작한 탠덤소자의 전류-전압 특성 곡선 분석을 통해 유기

하이브리드 탠덤 태양전지가 단일 소자들의 개방전압 값을 합한 값의 98.6%에 달하는 1.46 V 의 개방전압을 가짐을 확인하였다. 또한, 탠덤 소자의 광전 변환 효율이 6.26% 로 지금까지 보고된 유기 하이브리드 탠덤 태양전지 중에서 가장 높은 효율을 가짐을 확인하였고, 투과전자현미경 (transmission electron microscope (TEM))을 이용한 단면 분석을 통하여 단분자 활성층 위에 고분자 활성층이 하부층의 손상 없이 전사된 것을 확인하였다. 나아가 본 연구에서는 이전에 보고된 논문의 연장 선상에서 [8] 박막 전사 기술을 단분자-고분자 탠덤 태양전지로 확장하여 P3HT:PCBM 이 아닌 고분자 박막도 전사할 수 있음을 보였고, 하부 소자를 구성하는 물질의 종류가 단분자일 때도 동일한 공정을 적용할 수 있음을 확인하였다. 본 연구진이 제안한 전사공정을 사용할 시, 탠덤 소자를 구현하는 데에 있어서 공정 조건에 구애받지 않고, 원하는 물질의 조합을 이루어낼 수 있음을 보여주었다.

제2장 연구의 배경

제1절 유기 태양전지

태양전지는 무한한 에너지원인 태양 빛을 이용하여 에너지를 생산하는 소자이다. 이렇듯 고갈되지 않는 에너지원을 사용한다는 점과 환경친화적이라는 장점으로 인해 미래에 석유 연료를 대체할 후보 중에서도 가장 주목을 받고 있다. 그림 1은 지금까지 연구되어온 태양전지의 효율을 정리한 그림이다. 그림 1에서 확인할 수 있듯이, 태양전지는 미래의 대체 에너지원으로 주목받는 만큼 상용화가 가능할 정도의 효율을 달성하기 위하여 다방면의 접근을 활용한 연구가 이루어지고 있다. 많은 종류의 태양전지 중에서도 유기 태양전지의 경우, 사용되는 물질과 공정 비용이 저렴하고 유연한 소자에 접목할 수 있다는 점에서 활발히 연구가 진행되고 있다[1-5].

유기 태양전지는 이름에서도 알 수 있듯이, 빛을 흡수해서 엑시톤을 형성하는 유기 물질을 이용하여 빛 에너지를 전기 에너지로 변환시키는 소자이다. 이러한 광전 변환 현상은 도너와 억셉터의 조합으로 이루어진 활성층에서 나타나며[21], 주요 메커니즘은 그림 2에 나타나 있다. 먼저, 빛을 흡수한 도너 물질에서 엑시톤이 형성되고(i), 형성된 엑시톤은 도너-억셉터 계면으로 이동한다(ii). 이후 도너-억셉터 계면에서 엑시톤의 해리가 일어나게 되고(iii), 이때 형성된 전자와 정공이 각각의

전극을 통해 이동하면서 소자에 전류가 흐르게 된다(iv) [22].

태양전지의 광전 변환 성능을 확인하기 위한 요소 중 하나인 단락 전류(short circuit current, I_{sc})는 태양전지 소자 전반에 걸쳐 전압이 0 V 일 때, 즉 회로가 단락된 상태에서 측정되는 최대 전류값을 지칭한다. 개방전압(open circuit voltage, V_{oc})은 소자 내부에 흐르는 전류가 0 mA 일 때, 즉 회로가 개방된 상태에서의 최대 전압값을 말한다(그림 3, 식 1-1). 유기 태양전지에서 V_{oc} 의 크기는 도너 물질의 HOMO 레벨과 억셉터 물질의 LUMO 레벨 차이에 선형적으로 비례하는 경향을 보인다.

$$V_{oc} = \frac{1}{e} (E_{HOMO}^{Donor} - E_{LUMO}^{Acceptor}) - 0.3 \quad (1-1)$$

Fill factor(FF)는 그림 3에 표시된 최대전력과 I_{sc} , V_{oc} 의 곱의 비율로써 표현되며, 태양전지의 성능을 평가하는 중요한 요소 중 하나이다(식 1-2) [23]. FF 가 높은 소자는 소자 내의 직렬저항(series resistance)이 작고 병렬저항(shunt resistance)이 크다는 것을 의미하며, 이는 소자 내부에서의 저항에 의한 손실이 적음을 뜻한다. 광전 변환 효율(PCE)은 태양전지의 성능을 나타내는 가장 일반적인 방법으로, 식 1-3처럼 태양전지가 가지는 V_{oc} , I_{sc} , FF로부터 계산해낼 수 있다. I_{sc} , V_{oc} , FF, PCE 모두 AM 1.5G 빛과 25 °C의 온도를 기준으로 측정한다. (P_{in} 은 소자 내부로 들어오는 입사 광 강도(optical

power density)를 나타내며, 100 mW/cm^2 로 계산한다).

$$FF = \frac{I_{MAX} \times V_{MAX}}{I_{SC} \times V_{OC}} \quad (1-2)$$

$$PCE = \frac{I_{SC} \times V_{OC} \times FF}{P_{in}} \quad (1-3)$$

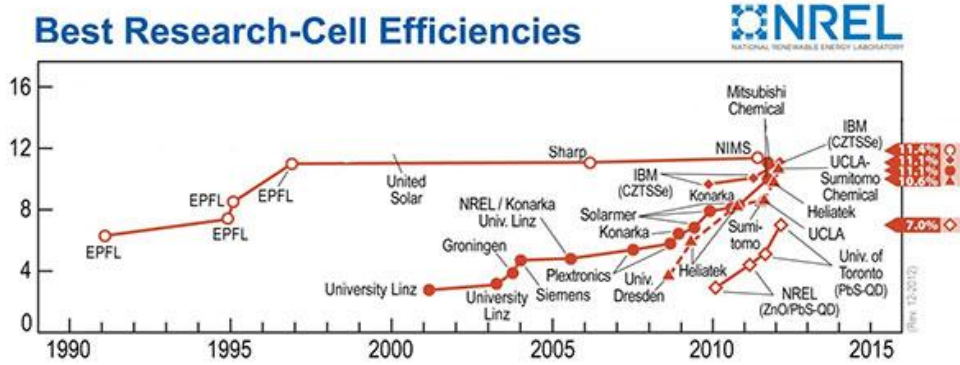


그림 1. 1990년 이래로 보고된 유기 태양전지 효율 전반에 대한 그래프 [24].

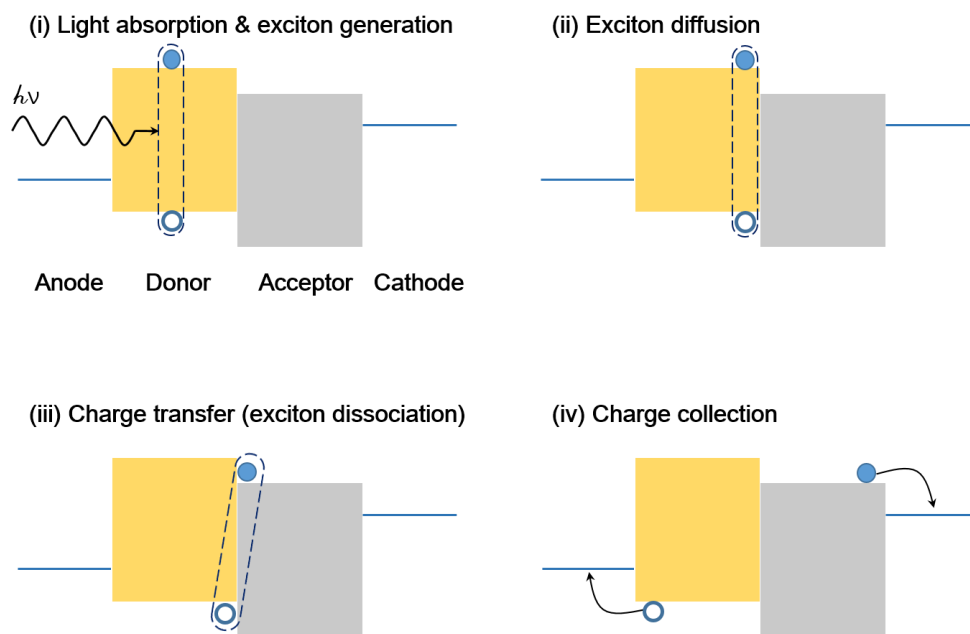


그림 2. 유기 태양전지의 구동 메커니즘.

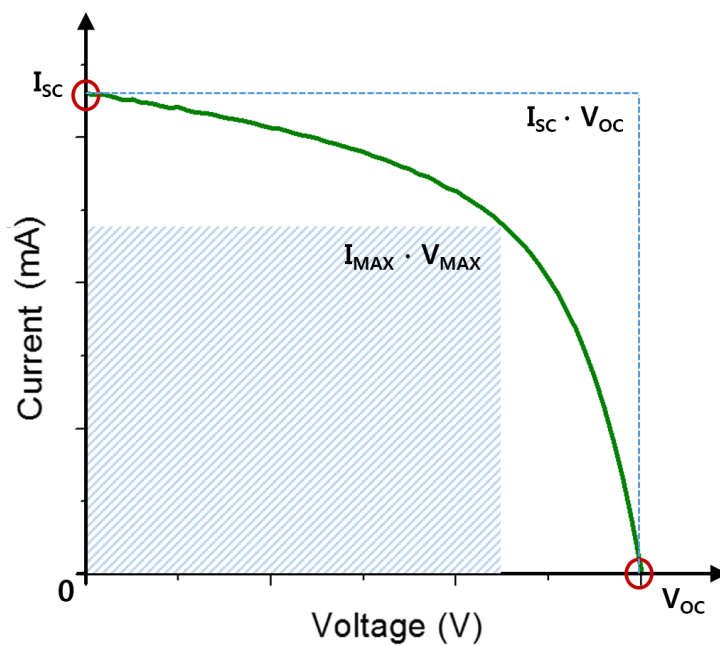


그림 3. 일반적인 태양전지의 IV curve.

제2절 유기 탠덤 태양전지

제2절에서는 단일 활성층으로 이루어진 유기 태양전지를 소개하였다. 본 절에서는 활성층 물질을 적층하여 다중접합을 형성한 탠덤 태양전지에 대하여 설명하고자 한다.

단일 활성층으로 이루어진 유기 태양전지의 경우, 활성층이 흡수할 수 있는 범위는 한정적이다. 이러한 단점을 개선하기 위해서 각기 다른 영역의 빛을 흡수하는 활성층을 적층하여 제작한 소자를 유기 탠덤 태양전지라고 부른다. 그림 4에서 나타내었듯이, 일반적인 유기 탠덤 태양전지를 설계할 때는 단파장 영역의 빛을 흡수하는 활성층은 소자의 하부에, 장파장 영역의 빛을 흡수하는 활성층은 소자의 상부에 위치하도록 하는 것이 소자의 thermalization loss를 줄일 수 있는 가장 효율적인 구조이다[7, 12].

탠덤 태양전지를 구성하는 상, 하부 소자는 직렬 혹은 병렬로 연결된다. 상부와 하부 소자가 직렬로 연결된 소자의 모델과 병렬로 연결된 모델을 그림 5에 나타내었다. 직렬로 연결되는 탠덤 태양전지는 상, 하부 소자의 개방전압이 더해진 값이 탠덤 소자가 갖는 개방전압이 되며, 각 소자의 전류 매칭이 필요하다. 이와 반대로 병렬로 연결되는 탠덤 태양전지는 상, 하부 소자의 단락전류가 더해진 값이 탠덤 소자의 단락전류가 되며, 각 소자의 전압 매칭이 필요하다[11].

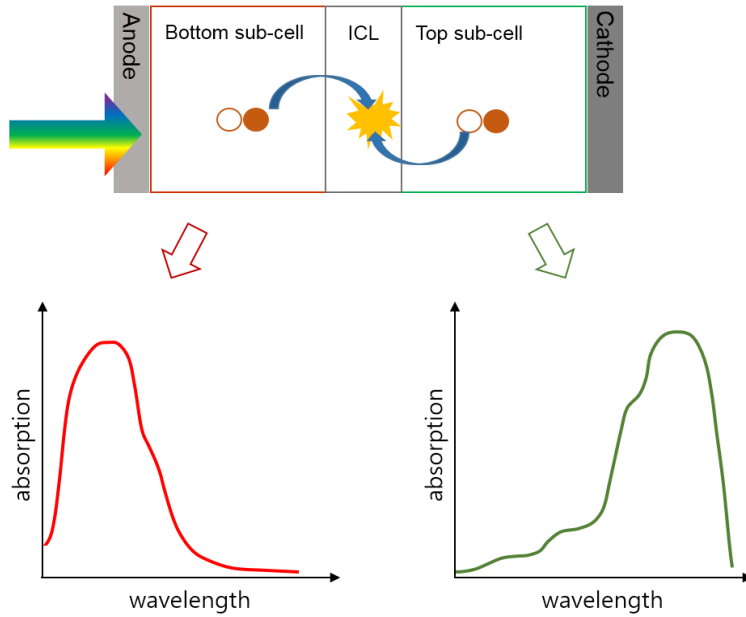


그림 4. 유기 탠덤 태양전지의 구동 메커니즘. Bottom cell은 단파장 영역의 빛을, top cell은 장파장 영역의 빛을 흡수.

▪ Series tandem PV cell

$$V_{OC_TANDEM} = V_{OC_1} + V_{OC_2}$$

$$J_{SC_TANDEM} = J_{SC_1} = J_{SC_2}$$

▪ Parallel tandem PV cell

$$V_{OC_TANDEM} = V_{OC_1} = V_{OC_2}$$

$$J_{SC_TANDEM} = J_{SC_1} + J_{SC_2}$$

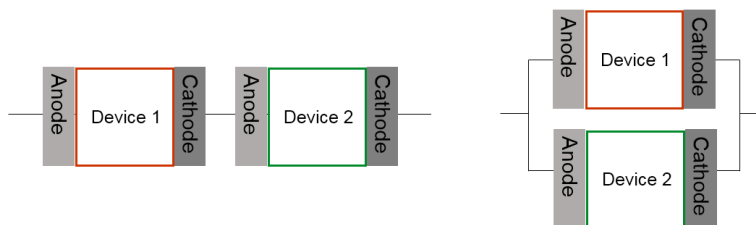


그림 5. 탠덤 태양전지를 제작하기 위한 두 가지의 연결 방식.

(왼쪽) 직렬로 연결되었을 때는 각 소자의 V_{OC} 가 더해지고,

(오른쪽) 병렬로 연결되었을 때는 각 소자의 J_{SC} 가 더해짐.

제3절 유기 하이브리드 탠덤 태양전지의 연구동향

본 절에서는 유기 하이브리드 탠덤 태양전지 분야에서의 선행연구에 대하여 서술하고자 한다. 유기 하이브리드 탠덤 태양전지는 고분자와 단분자 물질을 하나의 소자 안에 동시에 사용하는 태양전지로써 [15-19], 일반적인 단분자 탠덤 소자나 고분자 탠덤 소자보다 사용할 수 있는 물질의 종류가 다양하다는 큰 장점을 지닌다. 하지만 이러한 장점에도 불구하고 유기 하이브리드 탠덤 태양전지의 연구는 매우 더디다. 이는 바로 단분자 박막과 고분자 박막을 형성하는 공정의 특성 때문이다. 대부분의 단분자 박막은 증착 공정을 이용하여 형성하기 때문에, 용액공정을 이용하는 고분자 박막을 단분자 박막 위에 형성하기가 매우 어렵다. 용액공정 시 사용하는 유기 용매로 인해 하부에 형성된 단분자 박막이 손상을 입기 때문이다. 이러한 공정적인 한계로 인하여 현재 보고된 대부분의 유기 하이브리드 탠덤 태양전지는 고분자층이 하부 활성층으로, 단분자층이 상부 활성층으로 사용되는 아주 제한적인 구조를 가지며, 물질 종류 또한 정해진 몇 가지만을 사용하고 있다 [15-19].

처음 제안된 유기 하이브리드 탠덤 태양전지는 상부 소자로 ZnPc:C_{60} 단분자 활성층을 사용하였고, 하부 소자로 P3HT:PCBM 고분자 활성층을 사용하였다 [15]. 이 두 종류의 활성층을 적층하여 제작한 탠덤 태양전지는 4.8 mA/cm^2 의 단락전류와 1.02 V 의 개방전압, 2.3%의 효율을 갖는다(그림 6), [15]. 해당 연구는 유기물로만

이루어진 하이브리드 탠덤 태양전지의 제작에 초점을 두었기 때문에 차후 활성층 두께 조절과 활성층의 흡수 스펙트럼을 적절히 조합하는 등의 최적화 과정을 거쳐 소자 성능이 향상될 수 있는 여지를 남겨두었다.

직렬 구조의 탠덤 태양전지의 경우, 단락전류의 매칭은 소자의 효율에 영향을 미치는 주요 요인 중 하나이다. CuPc/C₆₀ 단분자 활성층과 P3HT:PCBM 고분자 활성층을 각각 탠덤 소자의 상부와 하부 소자로 사용한 해당 논문에서는 직렬로 연결된 두 소자의 단락전류 값을 매칭시켜주기 위하여 P3HT:PCBM 소자의 두께를 조절하였다. 이 두 종류의 활성층을 적층하여 제작한 탠덤 태양전지는 2.5 mA/cm²의 단락전류와 0.99 V의 개방전압, 1.2%의 효율을 갖는다(그림 7), [16].

구조의 탠덤 태양전지에서는 개방전압의 손실 없이 두 활성층을 전기적으로 연결해 주는 것이 중요하다. 이러한 직렬 구조의 탠덤 태양전지에서 중간층은 상부와 하부 소자를 개방전압의 손실과 저항의 증가 없이 연결해주는 중요한 역할을 맡는다. 따라서 해당 소자에 적용하는 중간층과 활성층들의 조합이 최적화되어야 하므로 이에 대한 연구 또한 활발하게 이루어지고 있다. 유기 하이브리드 탠덤 태양전지 분야에서도 제한된 물질 조합하에서 더 높은 효율을 달성하기 위하여 중간층을 최적화하는 연구가 진행되었다. (그림 8), [17, 19].

지금까지 보고된 하이브리드 탠덤 태양전지의 경우 가장 높은 효율을 가진 소자가 ~4.8%의 수준으로[17], 일반적인 단일 물질 탠덤

태양전지에 비해서 비교적 낮은 광전 변환 효율을 갖는다. 그리고 고분자 활성층을 스핀코팅 방법으로 형성해야 하는 공정적인 제약 때문에 탠덤 소자의 활성층으로 사용하는 물질이 매우 제한적이었음을 것을 확인할 수 있다. 이러한 한계점으로 인하여 유기 하이브리드 탠덤 태양전지에 관한 연구는 2009년 이래로 거의 이루어지지 않고 있다.

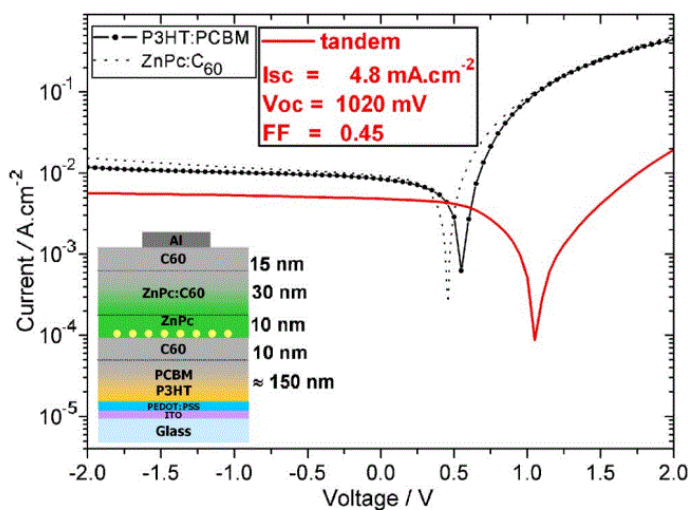


그림 6. 초기에 제안된 유기 하이브리드 탠덤 태양전지 [15].

Al	150 nm
Ca	50 nm
BPhen	10 nm
C ₆₀	15 nm
CuPc	40 nm
MTDATA : F4-TCNQ	8 nm
Au	10 nm
BPhen : Li	8 nm
P3HT : PCBM	60 nm
PEDOT	25 nm
ITO	125 nm
Glass substrate	

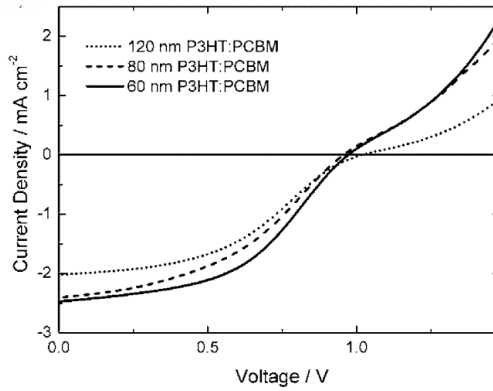


그림 7. 유기 하이브리드 탠덤 태양전지의 내부 소자들의 단락 전류 매칭을 위한 고분자 층 두께에 대한 연구[16].

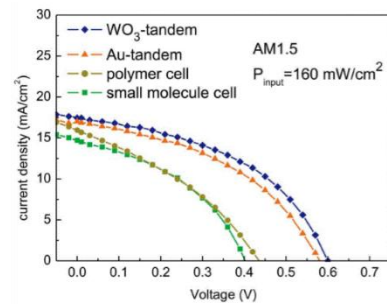
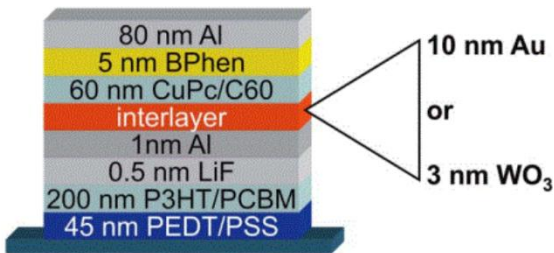
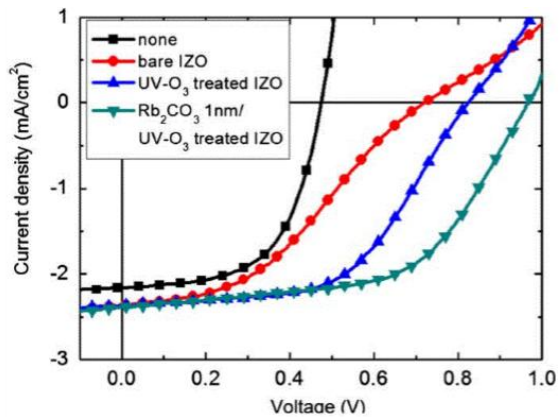


그림 8. 유기 하이브리드 탠덤 태양전지의 효율 향상을 위한 중간층 조합에 대한 연구[17, 19].

제3장 소자의 설계 및 제작

제1절 박막전사 기술

본 절에서는 해당 논문의 핵심이 되는 박막전사 기술에 대한 개념을 제시하고자 한다. 본 연구에서는 고분자 활성층을 단분자 소자 위에 형성하기 위해서 ‘박막전사 기술’이라는 방법을 사용하였다. 이 박막전사 기술은 PDMS 도장에 형성된 필름을 원하는 소자 위에 패터닝하는 방법으로, 일반적으로 많이 사용되는 방법이다[25, 26]. 다음 장의 그림 9는 박막전사 기술에 대한 개념도이다. 본 논문에서는 이전 연구에서 소개했던 박막전사 기술[8]을 개선하여 고밴드갭 고분자 필름뿐만 아니라 저밴드갭 고분자 필름까지도 전사할 수 있도록 하였다. 그리고 이를 통해 유기 하이브리드 탠덤 태양전지가 가지는 가장 치명적인 단점인 공정적인 제약을 해결하고자 하였다. 또한, 이제까지 이뤄진 유기 하이브리드 탠덤 태양전지 연구에서 공정적인 제약 때문에 고정된 구조 때문에 몇 가지 물질에 한정되었던 물질 선택의 자유도 또한 넓히하고자 하였다. 상기 기술한 개선된 박막전사 기술에 대한 자세한 설명은 제4절 태양전지 소자 제작 방법에서 다루도록 한다.

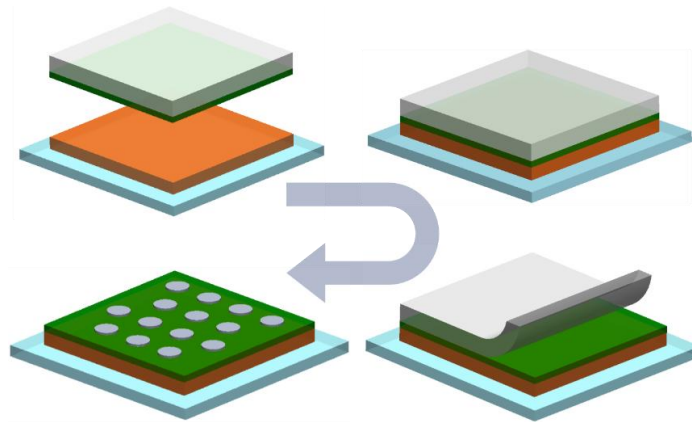


그림 9. 박막전사 기술에 대한 개념도. (왼쪽 위부터 시계방향으로) 전사하고자 하는 물질이 코팅된 PDMS 도장을 타겟 기관 위에 정렬함, 열과 압력을 가해 눌러줌, PDMS 도장 만을 조심스럽게 떼어냄, 전극을 증착하여 소자를 제작.

제2절 활성층의 흡수 특성

본 연구에서는 단분자와 고분자 활성층을 동시에 사용한 유기 하이브리드 탠덤 태양전지를 제작하였다. 탠덤 태양전지의 활성층 물질로는 단분자 도너-억셉터 물질로 Di-[4-(N,N-di-p-tolyl-amino)-phenyl]cyclohexane (TAPC), (5,6)-Fullerene- C_{70} (C_{70})을 사용하였고, 고분자 도너-억셉터 물질로 poly[2,1,3-benzothiadiazole-4,7-diyl[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithio-phen-2,6-diyl]] (PCPDTBT), and [6,6]-Phenyl- C_{71} -butyric acid methyl ester ($PC_{70}BM$) 을 사용하였다(그림 10). 중간층은 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic bisimidazole (PTCBI)와 C_{70} 로 이루어진 버퍼층, PTCBI 박막, Ag 입자, 그리고 1,4,5,8,9,11-hexa azatriphenylene-hexacarbonitrile (HAT-CN)의 다층 구조로 이루어져 있으며, 이는 직렬 구조의 유기 하이브리드 탠덤 태양전지의 상부와 하부 소자를 전압손실 없이 전기적으로 연결하는 역할을 한다. PTCBI와 HAT-CN은 각각 전자 수송층, 정공 수송층의 역할을 하며 Ag 나노 입자는 전자와 정공의 재결합이 일어나는 부분이다. 그리고 PTCBI: C_{70} 는 TAPC: C_{70} 활성층과 PTCBI 전자 수송층 사이에 삽입된 버퍼층이다[21, 22]. 전체 탠덤 소자의 구조는 그림 11에서 보이는 바와 같이, glass/ITO/MoO₃/TAPC: C_{70} /PTCBI: C_{70} /PTCBI/Ag/HAT-CN//PCPDTBT: $PC_{70}BM$ /Ca/Al 으로 구성되어 있다.

유기 하이브리드 탠덤 태양전지에 사용한 두 활성층 물질의 흡수

스펙트럼은 그림 12에 나타나 있다. 그림 12의 흡수 스펙트럼에 나타나 있는 바와 같이 TAPC:C₇₀ 는 주로 단파장 대역의 빛을 흡수하고, PCPDTBT:PC₇₀BM 은 TAPC:C₇₀ 활성층에 흡수되지 못하고 투과된 장파장 대역의 빛을 흡수하여 광전류를 생성하는 역할을 한다. 소자에 적용한 중간전극의 경우, 그림 12의 투과도 측정 결과에서 확인할 수 있듯이 750 nm 이상의 장파장 대역에서 96% 이상의 높은 투과도를 갖는다. 그러므로 하부 활성층을 통과한 장파장 대역의 빛이 상부 활성층으로 특별한 손실 없이 전달될 수 있다. 이러한 특징을 갖는 도너 물질과 중간층을 조합하여 그림 11과 같은 구조의 탠덤 소자를 제작할 시, thermalization 에 의한 에너지의 손실을 최소화하면서 효과적으로 넓은 파장대역의 빛을 흡수할 수 있다[23, 25].

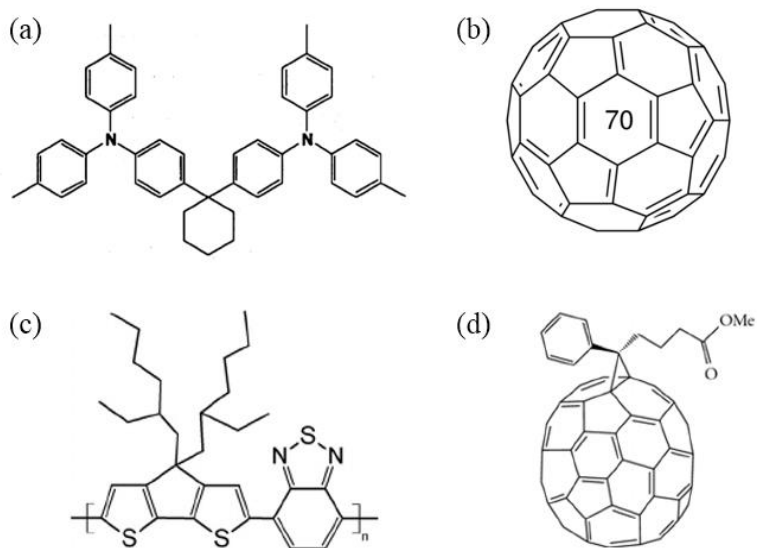


그림 10. 각각의 활성층 분자 구조.

- (a) Di-[4-(N,N-di-p-tolyl-amino)-phenyl]cyclohexane (TAPC),
- (b) (5,6)-Fullerene-C₇₀ (C₇₀),
- (c) poly[2,1,3-benzothiadiazole-4,7-diyl[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophene-2,6-diyl]] (PCPDTBT),
- (d) [6,6]-Phenyl-C₇₁-butyric acid methyl ester (PC₇₀BM).

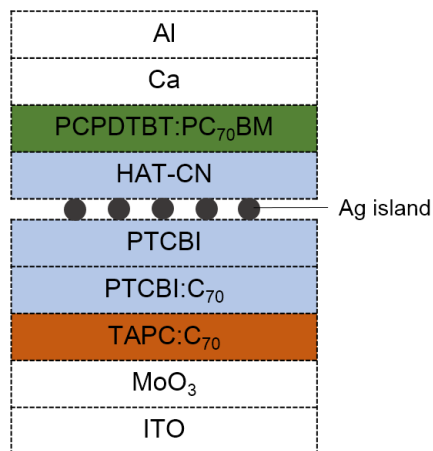


그림 11. 유기 하이브리드 탠덤 태양전지 구조의 모식도

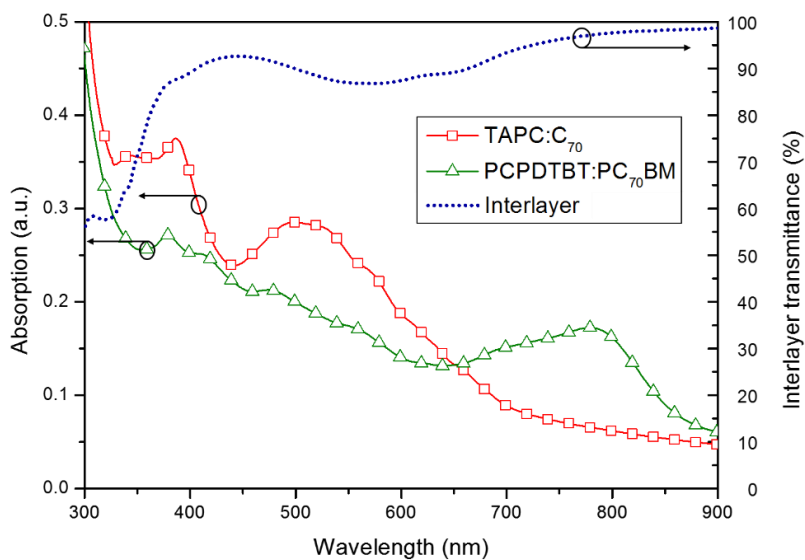


그림 12. 활성층과 중간층의 흡수 스펙트럼. (빨간색 그래프)TAPC:C₇₀ 단분자 활성층의 흡수 스펙트럼, (초록색 그래프)PCPDTBT:PC₇₀BM 고분자 활성층의 흡수 스펙트럼, (파란색 점선 그래프)중간층의 파장에 따른 투과도.

제3절 시뮬레이션을 이용한 소자 설계

본 절에서는 트랜스퍼 매트릭스법 (transfer matrix method, TMM)을 이용한 시뮬레이션을 통해 탠덤 태양전지의 전류밀도가 가장 높게 계산되는 활성층들의 두께를 산출하였다. 본 연구에서는 유기 하이브리드 탠덤 태양전지의 활성층 물질로써 TAPC:C₇₀와 PCPDTBT:PC₇₀BM 을 각각 탠덤 소자의 하부 및 상부 소자로 선택하였고, 두 활성층의 흡수 특성을 그림 12에서 확인하였다. 소자의 제작에 앞서, 선택된 상부 및 하부 활성층이 탠덤 소자의 내부소자(subcell)로써 가장 좋은 전류밀도를 가질 것이라 예상되는 두께를 TMM을 이용한 시뮬레이션을 통해 [28] 선정하였다.

PCPDTBT:PC₇₀BM 과 같은 고분자 활성층의 경우, 고분자와 풀러렌 유도체 (fullerene derivative)의 상분리(phase segregation)에 의해 모폴로지(morphology)가 형성되기 때문에 좋은 모폴로지를 가지면서 두께도 두꺼운 층을 만들기는 매우 어렵다 [29]. 따라서 PCPDTBT:PC₇₀BM 활성층의 두께는 PCPDTBT:PC₇₀BM 필름의 모폴로지가 잘 형성되어 가장 높은 광전 변환 효율을 갖는 지점인 90nm로 고정하였다. 반면에 TAPC:C₇₀ 단분자 벌크 이중접합 활성층은 증착공정으로 제작하기 때문에 증착 속도(rate)를 조절하는 것으로 원하는 도핑 비율과 모폴로지를 갖는 박막을 비교적 손쉽게 형성할 수 있고, 이로 인해 두께의 제약에서도 고분자 활성층에 비하여 자유롭다는 장점이 있다. 이러한 단분자 활성층이 갖는 이점을 적극적으로

활용하고자 고분자 활성층 두께를 고정한 후, 단분자 활성층 두께를 조절하는 방법으로 최적화된 탠덤 소자를 제작하기 위한 활성층 두께를 계산하였다.

탠덤 소자의 최적화 조건을 계산하는 과정에서 필요한 활성층의 광 흡수 효율은 엘립소미터를 통해 측정한 각 활성층의 광학상수(n , k 값, 그림 13-14)를 이용하여 계산하였다. 광학 시뮬레이션을 통해 계산한 탠덤 소자의 하부 소자일 때의 TAPC:C₇₀ 활성층의 absorption 특성과(그림 15) 실제 단일 소자를 측정해서 얻은 EQE graph(제4장 3절, 그림 26)를 비교하여 TAPC:C₇₀ 소자가 갖는 IQE를 상수로 가정하였다. 앞서 언급하였듯이, TAPC:C₇₀ 단분자 활성층은 증착 조건을 고정함으로써 일정한 morphology를 얻을 수 있다. 따라서 TAPC:C₇₀ 활성층의 IQE 값은 소자의 두께변화와 무관하게 일정하다는 가정을 할 수 있게 되며, 이로 인해 두께에 따른 TAPC:C₇₀ 하부 소자의 전류밀도를 계산할 수 있다. PCPDTBT:PC₇₀BM 고분자 활성층은 실제 해당 고분자 소자가 만들어내는 전류밀도와 비슷한 값을 갖도록 하는 IQE 값을 이용하여 고분자 상부 소자가 갖는 전류밀도를 계산하였다. 탠덤 태양전지의 전류밀도는 탠덤 태양전지를 구성하는 상·하부 활성층이 탠덤 구조 내에서 각각 만들어내는 전류밀도를 계산하고, 이 중 작은 값을 갖는 층이 탠덤 태양전지의 current limiting cell로 작용하여 탠덤 태양전지의 전류밀도를 결정한다는 가정을 적용하여 계산하였다. 이러한 시뮬레이션 내용을 바탕으로 제4장 제4절, 시뮬레이션 결과 비교 분석에서 제작한 소자의 결과와 시뮬레이션 한

결과를 비교하도록 한다.

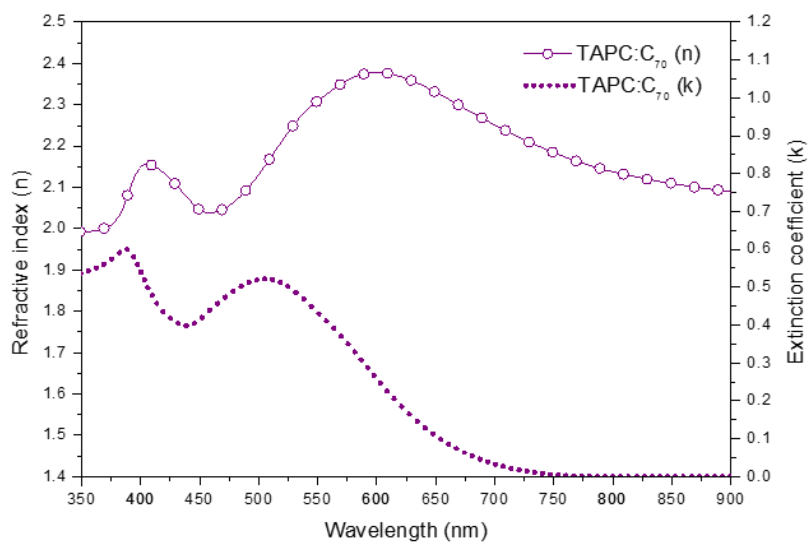


그림 13. 5 wt% TAPC:C₇₀ 벌크 이중접합 단분자 활성층의 굴절률 (refractive index, n)과 흡광 계수(extinction coefficient, k).

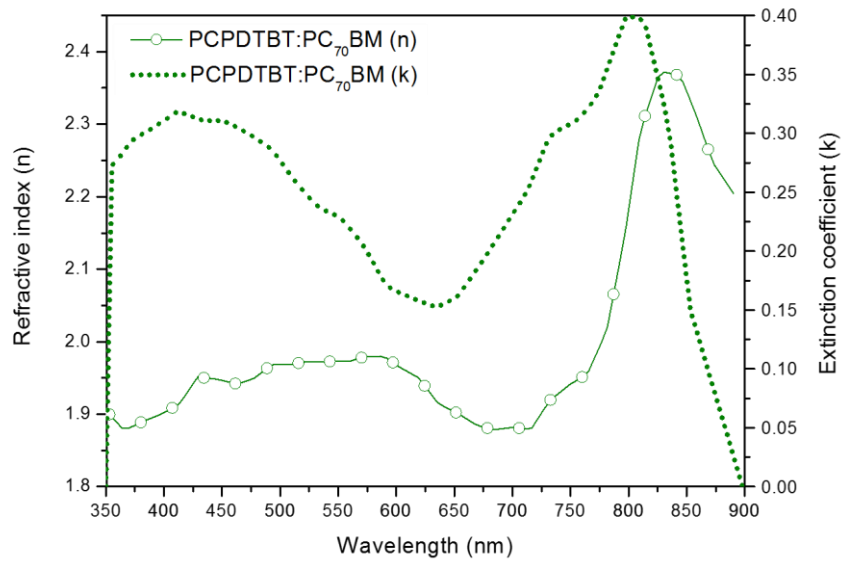


그림 14. PCPDTBT:PC₇₀BM 벌크 이중접합 고분자 활성층의 굴절률 (refractive index, n)과 흡광 계수(extinction coefficient, k).

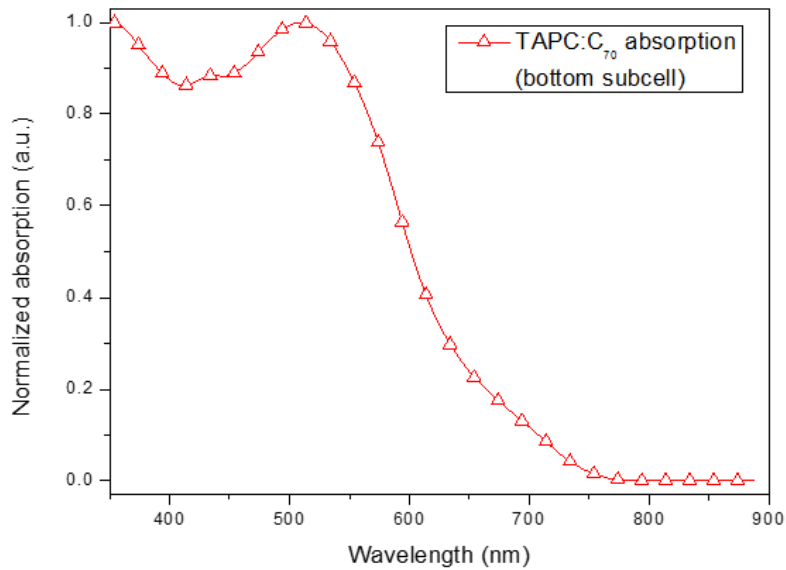


그림 15. 탠덤 구조 내에서 TAPC:C₇₀ 하부 활성층의 흡수 스펙트럼.

제4절 태양전지 소자 제작 방법

본 논문에서 제안하는 유기 하이브리드 탠덤 태양전지의 제작과정은 그림 17에 나타나 있다. 탠덤 태양전지의 하부 소자 층($\text{MoO}_3/\text{TAPC}:\text{C}_{70}$) 및 단분자 기반의 중간전극은 ITO 기판 위에 진공 열증착 공정을 사용하여 형성하며 상부 소자 층에 해당하는 고분자 활성층은 PDMS를 사용한 박막전사 공정 [8]을 사용하여 중간전극 위에 형성하였다.

소자를 제작하기에 앞서, ITO 기판($250\text{mm} \times 250\text{mm}$, 두께 1.1mm , 면저항 $10 \ \Omega/\square$)을 세척한다. ITO 기판은 detergent, de-ionized water, acetone, IPA 를 사용하여 각각 15분, 5분, 15분, 15분에 걸쳐 세척한다. 세척이 끝난 기판은 $120 \ ^\circ\text{C}$ 의 진공 오븐 안에서 20분 동안 건조하여 준비한다. 전사공정 시 고분자 박막을 코팅할 PDMS 도장은 일반적인 제작 방법을 참고하였다[30]. Sylgard 184 본체와 sylgard 184 경화제를 10:1 비율로 섞어 $80 \ ^\circ\text{C}$ 의 열을 가해 완성한 PDMS 도장은 35분간 UVO 처리를 한다. UVO 처리가 끝난 PDMS 도장 위에 PCPDTBT: PC_{70}BM 고분자 용액을 떨어뜨린 후, 2000 rpm의 조건으로 20초간 스핀 코팅하여 PCPDTBT: PC_{70}BM 고분자 활성층을 형성한다. 이때 사용하는 PCPDTBT: PC_{70}BM 고분자 용액은 PCPDTBT 7.5 mg 과 PC_{70}BM 26.9 mg 을 유기용매인 chlorobenzene (CB) 0.97ml 와 1,8-diiodooctane (DIO) 0.3 ml 에 섞어서 제작한다. 용질의 완전한 용해를 위해 $70 \ ^\circ\text{C}$ 에서 6시간동안 교반(stirring)한 뒤 $0.45 \ \mu\text{m}$ 의

PTFE 필터로 걸러주면 고분자 활성층을 형성하기 위한 용액의 준비가 완료된다[10, 27].

PDMS 도장 위에 형성된 PCPDTBT:PC₇₀BM 고분자 박막은 박막 내부에 남아있는 첨가 유기용매(additive solvent)인 DIO를 10^{-6} torr 의 고진공 환경에서 2시간에 걸쳐 제거하는 과정을 거친다[31]. 이 추가적인 과정을 사용하는 이유는 본 연구진이 사용하는 고분자 활성층이 저 밴드갭 고분자 물질(low bandgap polymer, LBP)과 풀러렌 유도체(fullerene derivative)를 혼합한 저 밴드갭 활성층이기 때문이다. 고 밴드갭 고분자 물질(high band gap polymer, HBP)의 경우, 1:1 이하의 낮은 비율로 풀러렌 유도체와 혼합되어 벌크 이종접합(bulk-heterojunction)을 만든다. 이러한 HBP는 풀러렌 유도체의 비율이 상대적으로 낮기 때문에 CB 혹은 1,2-dichlorobenzene(ODCB)만을 용매로 사용하는 것이 일반적이다. 반면에, LBP는 1:1.5~1:4의 높은 풀러렌 유도체 비율을 가질 때 최적화된 효율을 보인다. 활성층 용액 내의 높아진 풀러렌 유도체의 비율로 인하여 LBP 활성층 용액은 풀러렌 유도체를 충분히 용해시키기 위해 주 용매인 CB이나 ODCB 외에 추가적인 첨가 유기용매가 필요하다. 첨가 유기용매를 사용하여 풀러렌 유도체가 충분히 용해되었다면, 필름을 형성시키고 난 뒤에는 사용한 유기용매를 모두 제거해야 한다. 이때, 용액에 포함된 첨가 유기용매가 완전히 제거되지 않고 활성층에 남을 경우 전하의 이동을 방해하는 트랩으로 작용하여 전하의 이동도를 떨어뜨린다[32]. 또한, 유기용매가 PDMS에 스며들면서 PDMS를 부풀리기 때문에 유기용매의 빠른 제거가

필수적이다. CB와 ODCB 와 같이 상온, 상압에서 완전히 제거가 가능한 유기용매를 주로 사용하는 HBP 활성화층[8]의 경우에는 PDMS 도장 위에 스핀코팅 후 바로 하부 소자가 형성된 타겟 기판에 전사할 수 있다. 하지만 첨가 유기용매를 사용하는 LBP 활성화층의 경우에는 PDMS 도장 위에 형성된 LBP 활성화층 내부에 남아있는 첨가 유기용매를 제거하기 위한 과정이 필요하다. 본 실험에 사용된 PCPDTBT:PC₇₀BM 용액은 CB에 첨가 유기용매인 DIO를 3 v/v% 혼합한 용매를 사용하며, PDMS 도장 위에 PCPDTBT:PC₇₀BM 용액을 스핀코팅 한 후 고진공 처리를 통해 잔여 첨가 유기용매를 완전히 제거한 뒤 전사공정을 진행한다[31] (그림 16(i)). 본 연구에서는 HBP 활성화층과 LBP 활성화층의 특성을 이해하여 기존의 박막전사 기술에 고진공 처리공정을 추가함으로써, HBP 활성화층만 전사가 가능했던 기존의 전사공정과는 달리 HBP 활성화층과 LBP 활성화층 모두를 전사할 수 있게 되었다.

MoO₃/TAPC:C₇₀ 로 구성된 단분자 하부 소자 층과 ICL은 열증착 공정을 통해 제작한다. TAPC:C₇₀ 활성화층은 TAPC의 비율이 5 wt% 인 벌크 이종접합이 되도록 열증착하여 제작한다[33]. PTCBI:C₇₀ 는 각각을 1:1 비율로 열증착 하였다[21, 22]. MoO₃, PTCBI, Ag, HAT-CN 은 각각 1Å/s, 1 Å/s, 0.1 Å/s, 1 Å/s 조건으로 ~10⁻⁷torr 의 고진공 조건에서 열증착 하였다 (그림 16(ii)).

잔여 유기용매를 모두 제거한 고분자 박막이 형성된 PDMS 도장은 단분자 하부 소자 층과 중간전극이 형성된 타겟 기판 위로 정렬하여 덮는다 (그림 16(iii)). 그 후, 중간전극 위에 얹은 PDMS 도장에 열과

압력을 가하여 고분자 활성층을 단분자 기반의 중간전극 위로 전사한다. 고분자 활성층의 완전한 전사를 위해 100 °C에서 3분간 ~390 kPa의 압력을 가한 후(그림 16(iv)), PDMS 도장을 소자에서 조심스럽게 떼어낸다(그림 16(v)). (i)의 과정에서 고분자 활성층 내부의 잔여 유기용매가 모두 제거된 상태이기 때문에 유기용매에 의한 손상 없이 고분자 활성층이 전사된다. 마지막으로, 전사된 고분자 활성층 위에 진공 열증착 방법으로 금속 전극을 형성한다(그림 16(vi)). Ca/Al 전극은 각각 0.2 Å/s, 1 Å/s 조건으로 $\sim 10^{-7}$ torr 의 고진공에서 패턴 된 마스크를 사용하여 지름 2mm 의 크기를 갖도록 열증착 한다. 최종 소자의 구조는 glass/185nm ITO/2 nm MoO₃/x nm TAPC:C₇₀/3nm PTCBI:C₇₀/4nm PTCBI/0.1nm Ag/10nm HAT-CN/90nm PCPDTBT:PC₇₀BM/20nm Ca/100nm Al 이다.

전사공정으로 제작한 소자의 성능을 비교하기 소자의 제작방법은 그림 18에 간단하게 나타내었다. TAPC:C₇₀ 단일소자는 glass/185nm ITO/2 nm MoO₃/120nm TAPC:C₇₀/3nm PTCBI:C₇₀/4nm PTCBI/100nm Ag 의 구조를 가지고, PCPDTBT:PC₇₀BM 단일소자는 glass/185nm ITO/10nm HAT-CN/90nm PCPDTBT:PC₇₀BM/20nm Ca/100nm Al 의 구조를 갖는다. 각각을 구성하는 고분자 및 단분자 layer 들은 탠덤 소자에서의 조건과 동일하며, 소자를 제작하기 위해 사용한 제작공정 역시 동일하다. 즉, PCPDTBT:PC₇₀BM 단일 소자는 전사공정을 통해서 제작되며, 실제 소자의 사진을 그림 18에서 확인할 수 있다. 전사공정을 사용한 소자와 비교하기 위한 스핀코팅 소자는

증착한 하부소자 위에 PCPDTBT:PC₇₀BM 고분자 용액을 직접 도포하여 스핀코팅 공정을 통해 활성층을 형성하였다(그림 17(c)).

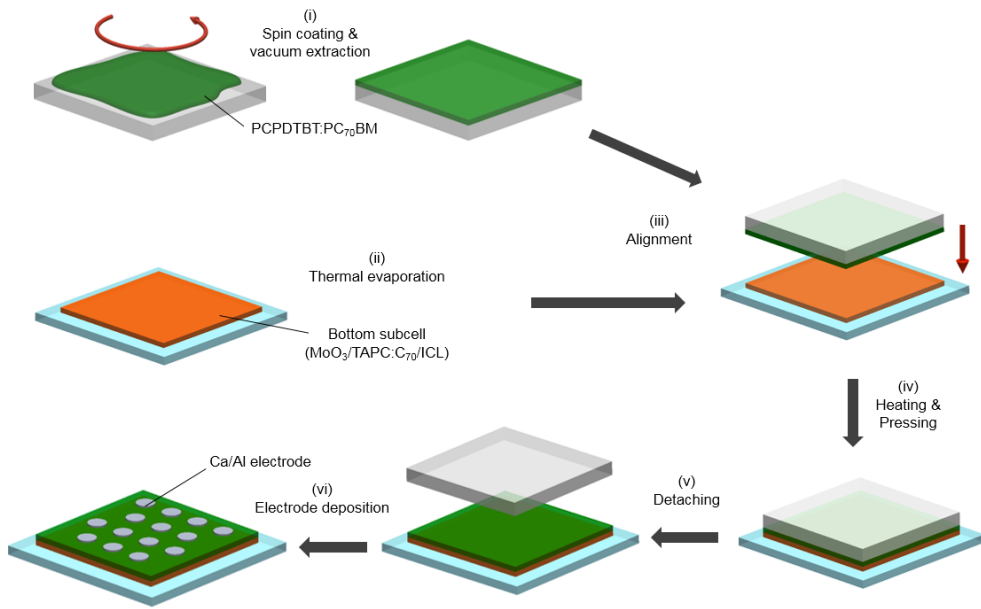


그림 16. 유기 하이브리드 탠덤 태양전지를 제작하기 위한 개선된 박막전사 공정의 모식도. (i) PCPDTBT:PC₇₀BM 고분자 용액을 PDMS 도장 위에 스핀코팅 한 후, 모든 유기용매를 제거함, (ii) MoO₃/TAPC:C₇₀/ICL 로 구성된 단분자 하부 소자층 증착, (iii) 두 방법으로 제작한 소자를 정렬, (iv) 열과 압력을 가해 전사, (v) PDMS 도장 제거, (vi) 전극 증착.

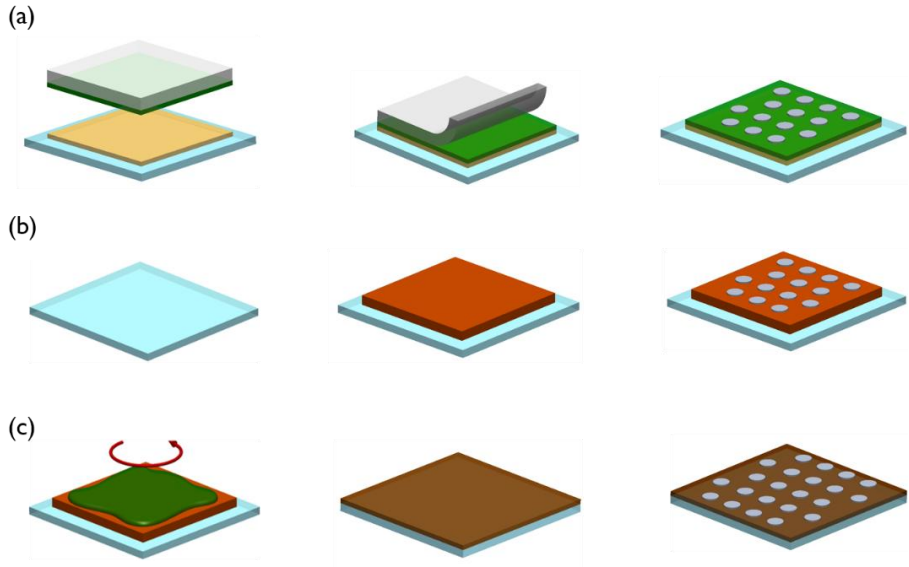


그림 17. 각각의 소자를 제작하는 방법을 간단하게 나타낸 개념도.

(a) PCPDTBT:PC₇₀BM 단일 소자 제작 방법, (b) TAPC:C₇₀ 단일 소자 제작 방법, (c) 스핀코팅으로 상부 활성층을 형성한 탠덤 태양전지 제작 방법 (순서: 왼쪽에서 오른쪽으로).

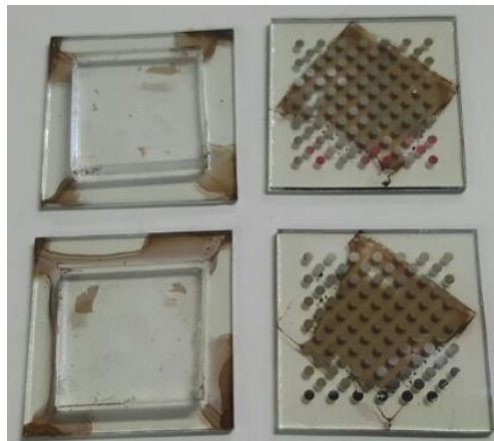


그림 18. 박막 전사 기술을 사용하여 제작한 PCPDTBT:PC₇₀BM 단일 소자.

(왼쪽) 전사가 끝난 PDMS 도장, (오른쪽) 전사된 활성층을 기반으로 제작한 단일 소자.

제5절 태양전지 소자 측정 방법

소자의 전류-전압 특성곡선은 source meter(2400 source meter, Keithley)와 solar simulator(PEC-L01, Peccell)을 이용하여 측정하였다. 소자의 광전 변환 특성을 측정하기 위한 AM1.5G 광원은 standard silicon cell(BS-520BK, Bunkoukeiki Co., Ltd)로 맞추었다. 소자의 외부 양자효율을 측정하기 위해 소자로 입사되는 monochromatic wave 는 광원(EQ-99X-S-EU, Energetiq LDLSTM)과 monochromator(Monora 200, Dongwoo optron Co., Ltd.)를 이용하여 만들었고, 이를 chopper controller(SR-540, Stanford research systems, Inc.)를 이용하여 pulse 의 형태로 조사하였다. Monochromatic wave 의 파워는 power meter(1928-C, Newport)를 이용하여 측정하였다. 탠덤 태양전지가 만들어내는 전류는 low-noise current amplifier(SR-570, Stanford research systems, Inc.)를 통해 전압으로 변환되었고, 변환된 신호를 lock-in amplifier(SR-830, Stanford research systems, Inc.)를 이용하여 측정하였다. 각각의 파장대역에 따른 탠덤 태양전지의 EQE를 측정하기 위해 AM 1.5G 광원과 780nm 레이저 다이오드(38-1018-ND, US-Lasers Inc.)를 monochromatic wave 이외의 추가적인 광원으로 사용하였다. 탠덤 태양전지의 단면 이미지는 투과 전자 현미경(JEM-2100F, JEOL)으로 측정하였고, TEM 을 찍기 위한 시편은 FIB(Quanta 3D FEG, FEI company)를 이용하여 가공하였다.

제4장 소자의 측정결과 및 분석

제1절 중간층 구성에 따른 태양전지 특성

중간층은 탠덤 소자를 제작하는 데에 있어서 매우 중요한 요소이다. 중간층은 상부 태양전지 소자 층과 하부 태양전지 소자 층을 전기적으로 연결해 주는 역할을 함과 동시에 전자와 정공이 재결합되는 장소를 제공한다[34]. 그리고 상부 태양전지 소자 층과 하부 태양전지 소자 층 사이에서 옴 접촉(Ohmic contact)을 얼마나 잘 형성시켜 주느냐에 따라서 전체 탠덤 태양전지 소자의 전압 강하(V_{oc} drop) 정도를 결정하기도 한다[34]. 직렬구조를 갖는 탠덤 태양전지의 개방전압 값은 태양전지 소자의 성능을 평가하는 핵심적인 요소이기 때문에, 탠덤 소자가 잘 작동하기 위한 중간층 조합을 선정하는 것은 매우 중요하다. 본 절에서는 TAPC:C₇₀, PCPDTBT:PC₇₀BM 내부소자(subcell)에 알맞은 중간층을 선택하기 위한 물질조합에 대한 내용을 서술하였다.

본 연구에서는 중간층의 구조로 (i) Bphen/Ag/HAT-CN과 (ii) PTCBI/Ag/HAT-CN조합을 후보로 선택하였고, 각각의 조합을 적용한 소자의 광전 변환 특성을 비교하였다. 두 종류의 중간층 조합에서 전자 수송층인 Bphen과 PTCBI는 모두 단분자 물질 내의 트랩(trap)을 이용하여 전자를 이동시키는 물질이다(그림 19). Bphen의 LUMO-

HOMO 레벨은 3.0 eV-6.4 eV 이고, PTCBI의 LUMO-HOMO 레벨은 4.0 eV-6.2 eV 이다.

Bphen/Ag/HAT-CN과 PTCBI/Ag/HAT-CN을 사용한 tandem 소자의 전류-전압 특성커브는 그림 20에 나타내었고, 전류-전압 특성커브에서 얻어낸 값을 표 1에 표기하였다. 중간층을 구성하는 물질 조합으로 Bphen/Ag/HAT-CN을 사용한 소자의 경우에는 PTCBI/Ag/HAT-CN을 사용한 소자에 비해 FF와 PCE 면에서 좋은 결과를 보이지만, V_{oc} 가 TAPC:C₇₀, PCPDTBT:PC₇₀BM 단일 소자들의 V_{oc} 를 더한 값의 84.83% 밖에 미치지 못한다. 반면에 중간층을 구성하는 물질 조합으로 PTCBI/Ag/HAT-CN을 사용한 소자의 경우에는 V_{oc} 면에서 각각의 단일소자들의 V_{oc} 합과 거의 일치한다. 비록 FF와 PCE 면에서 Bphen/Ag/HAT-CN 물질 조합보다 낮은 결과를 보이지만, V_{oc} 의 손실이 거의 없는 것을 바탕으로 상부 태양전지 소자와 하부 태양전지 소자가 옴 접합을 이루고 있다고 추측할 수 있다. 위의 결과를 종합하여, 유기 하이브리드 탠덤 태양전지의 중간층으로 V_{oc} 의 손실이 거의 없는 PTCBI/Ag/HAT-CN 조합을 선택하였다.

PTCBI/Ag/HAT-CN 중간층이 비록 좋은 옴접합을 형성하긴 하나, 낮은 FF와 PCE는 여전히 문제가 된다. 이를 해결하기 위해서 PTCBI/Ag/HAT-CN 으로 구성되었던 중간층에 버퍼층(buffer layer)인 PTCBI:C₇₀ 를 삽입한 PTCBI:C₇₀/PTCBI/Ag/HAT-CN 으로 중간층 구성을 변경하였다. 이는 기존의 PTCBI 로만 구성되던 중간층 내의 전자 수송층을 PTCBI:C₇₀/PTCBI 구성으로 변경한 것으로, 전체 두께는

동일하다(PTCBI: 7nm, PTCBI:C₇₀/PTCBI: 3nm/4nm). 중간층의 두께가 두꺼워질 시, 소자 전체저항이 증가할 가능성이 있어 기대만큼의 V_{OC} , FF 향상효과를 볼 수 없으리라 판단하였기 때문이다. 전자 수송층 물질과 C₆₀ 또는 C₇₀와 같은 풀러렌 유도체를 같은 비율 (1:1)로 동시에 증착하여 제작한 버퍼층은 하부 소자의 활성층과 중간층 사이에서 전압강하를 감소시키는 역할을 한다. 이로 인해 활성층으로부터 추출된 전자가 활성층과 중간층의 계면에 축적되지 않고 원활한 흐름을 갖는다. 따라서 버퍼층의 삽입으로 인해 활성층과 중간층 사이에서의 엑시톤-폴라론 퀸칭(exciton-polaron quenching)이 감소하게 되고, 결과적으로 전체 소자의 FF를 증가시키는 효과를 동반한다[21, 22]. 이를 탠덤 태양전지에 적용시키기에 앞서, 실제로 FF가 향상하는 효과가 있는지 확인해 보기 위해서 PTCBI 와 PTCBI:C₇₀/PTCBI 를 각각 전자 수송층으로 사용한 TAPC:C₇₀ 단일 소자를 제작하였다(그림 21, 표 2). 예상했던 바와 같이, PTCBI:C₇₀ 버퍼층을 사용한 소자의 경우, FF와 V_{OC} 향상을 동시에 가져오는 것을 확인할 수 있었다. 이 두 요소의 향상으로 인해 소자의 PCE 또한 향상되었다. 위 실험을 결과들을 종합하여, 우리는 중간층의 조합을 PTCB:C₇₀/PTCBI/Ag/HAT-CN으로 결정하였다.

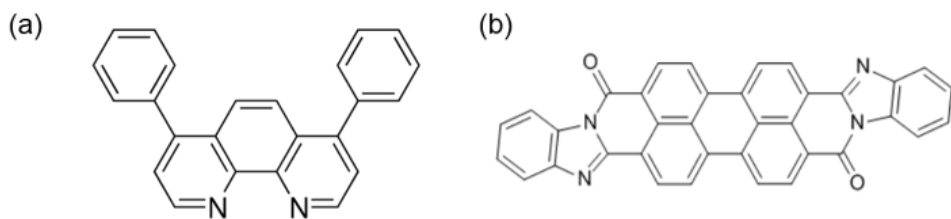


그림 19. (a)Bphen과 (b)PTCBI의 분자구조.

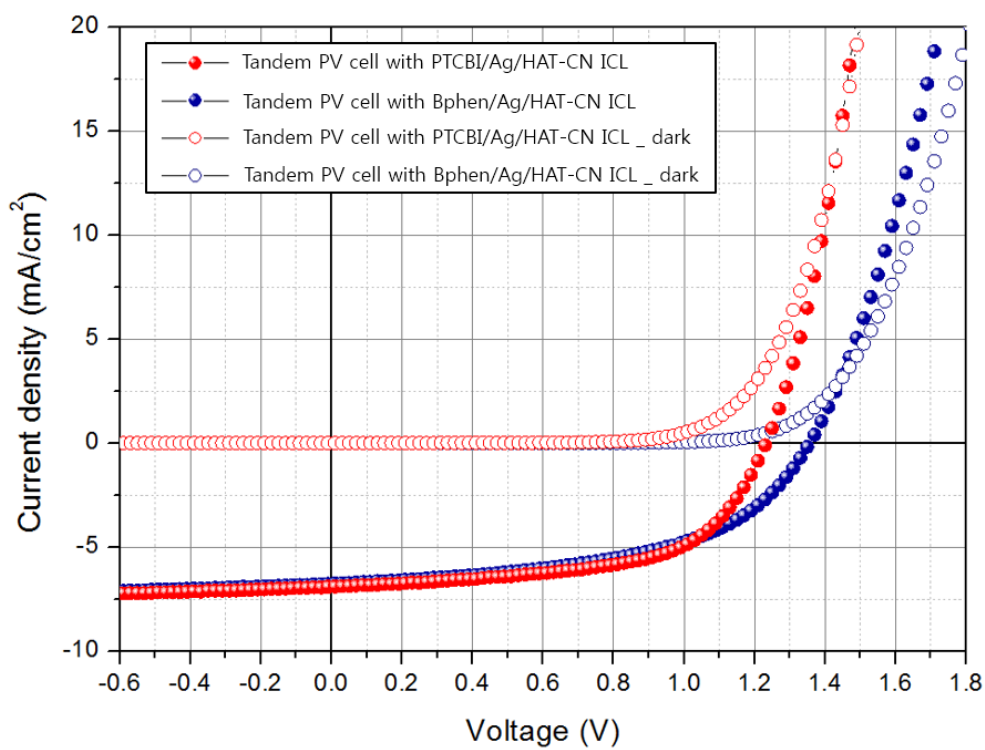


그림 20. Bphen/Ag/HAT-CN과 PTCBI/Ag/HAT-CN을 각각 중간층으로 사용한 유기 하이브리드 탠덤 태양전지의 전류-전압 특성커브.

표 1. Bphen/Ag/HAT-CN 과 PTCBI/Ag/HAT-CN 을 각각 중간층으로
사용한 유기 하이브리드 탠덤 태양전지의 광전 변환 특성표.

	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	PCE (%)
TAPC:C ₇₀ (with Bphen)	9.13	0.87	0.63	5.00
PCPDTBT:PC ₇₀ BM	11.74	0.58	0.47	3.19
Tandem PV cell (with Bphen)	6.90	1.23	0.59	5.04
TAPC:C ₇₀ (with PTCBI)	10.54	0.76	0.44	3.44
PCPDTBT:PC ₇₀ BM	11.74	0.58	0.47	3.19
Tandem PV cell (with PTCBI)	6.77	1.34	0.52	4.78

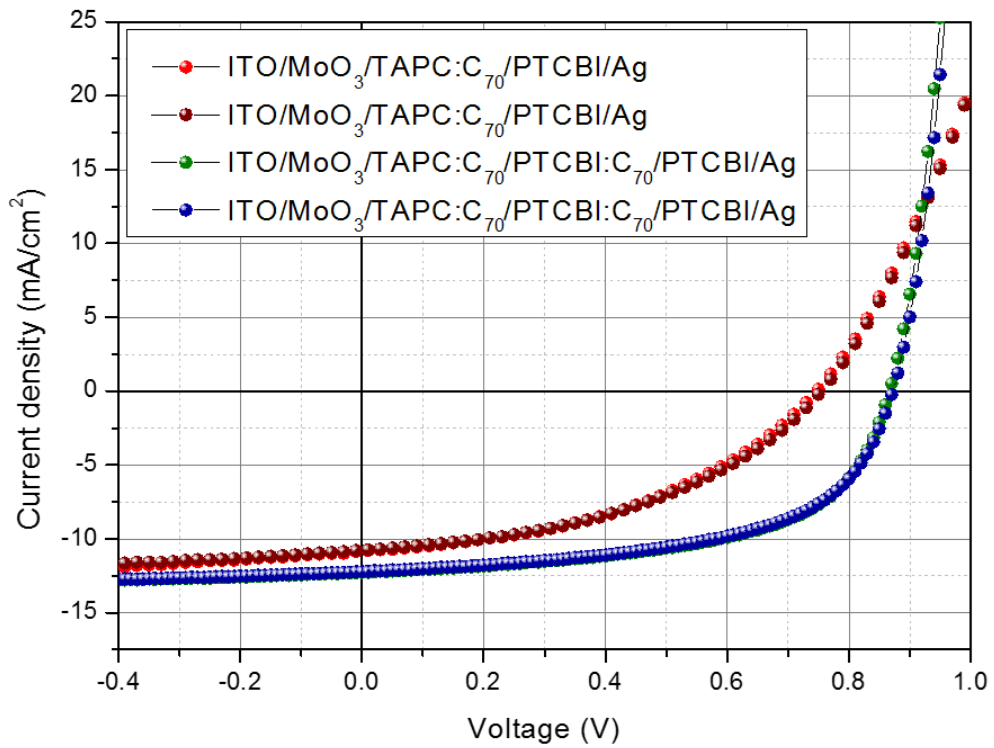


그림 21. 전자 수송층 물질로 PTCBI, PTCBI:C₇₀ 를 각각 사용하여 제작한 TAPC:C₇₀ 단일 소자의 전류-전압 특성커브.

표 2. 전자 수송층 물질로 PTCBI, PTCBI:C₇₀ 를 각각 사용하여 제작한 TAPC:C₇₀ 단일 소자의 광전 변환 특성표.

TAPC:C ₇₀	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	PCE (%)
w/o buffer layer	10.86	0.75	0.43	3.49
w/o buffer layer	10.80	0.75	0.44	3.53
w/ buffer layer	12.27	0.87	0.57	6.13
w/ buffer layer	12.23	0.87	0.57	6.07

제2절 유기 하이브리드 탠덤 태양전지의 광전 변환 특성

본 절에서는 유기 하이브리드 탠덤 태양전지의 광전 변환 특성을 전류-전압 특성 커브로 나타내고 분석하였다. 먼저, TAPC:C₇₀ 활성층 두께 변화에 따른 전류-전압 특성 커브를 분석하였다. 그 후, 가장 좋은 성능을 갖는 두께를 선정하여 탠덤 소자를 제작하였다. 제작한 탠덤 소자의 정량적 성능 평가를 위해 상, 하부 활성층을 사용한 단일 소자로 TAPC:C₇₀ 단일 소자와 PCPDTBT:PC₇₀BM 단일 소자의 전류-전압 특성을 그래프에 표시하였다. 그리고 상부 고분자 활성층을 각각 박막 전사 기술과 스핀 코팅을 이용하여 제작한 탠덤 소자의 광전 변환 특성을 비교하였다. 탠덤 소자 및 각각의 단일소자의 J_{SC} , V_{OC} , FF, PCE에 대한 정보는 그림 22과 표 3에 나타나 있다.

그림 22 (a)을 보면 두께가 90 nm에서 120 nm로 증가함에 따라 J_{SC} 도 8.04 mA/cm²에서 8.48 mA/cm²로 증가하고, 두께가 더 증가하면 J_{SC} 가 감소한다. 이 결과는 보다 정량적으로 설명할 수 있다. 먼저, 90 nm 두께에서는 광 흡수가 충분히 일어나지 않기 때문에 하부 소자인 TAPC:C₇₀ 소자에 의해 J_{SC} 가 제한된다. 120 nm 두께에서는 하부 소자인 TAPC:C₇₀가 만들어내는 전류가 상부 소자인 PCPDTBT:PC₇₀BM이 만들어내는 전류와 매칭이 되며, 200 nm 부근에서는 하부 소자인 TAPC:C₇₀의 두께가 지나치게 두꺼워 상부 소자인 PCPDTBT:PC₇₀BM 소자에 의해 J_{SC} 가 제한된다. 그리고 두꺼워진 TAPC:C₇₀에 의해 직렬 저항이 증가하여 FF도 매우 낮아진 결과를 보인다. 상기

분석한 내용과 표 3을 보면 확인할 수 있듯이, 120 nm 두께의 TAPC:C₇₀ 활성층을 이용한 소자는 8.48 mA/cm²의 J_{SC} 와 1.46 V의 V_{OC} , 0.51의 FF와 6.26%의 효율을 갖는다. 이는 지금까지 보고된 것 중 가장 높은 효율이다. 또한, 박막전사 공정을 사용하여 제작한 유기 하이브리드 탠덤 태양전지의 V_{OC} 는 TAPC:C₇₀ 단일 소자와 PCPDTBT:PC₇₀BM 단일 소자 각각의 V_{OC} 값인 0.89 V와 0.59 V의 합의 약 98.6%에 해당하는 값이다. 이는 TAPC:C₇₀ 하부 소자와 PCPDTBT:PC₇₀BM 상부 소자를 갖는 탠덤 태양전지가 가질 수 있는 이상적인 값에 근사하는 수치이다. 이 결과는 중간층으로 사용한 PTCBI:C₇₀/PTCBI/Ag/HAT-CN 층이 상부와 하부 소자를 전압손실 없이 잘 연결하고 있다는 것을 뜻하며, 전사공정으로 제작한 상부소자가 하부소자와 전기적으로 좋은 연결을 이루고 있음을 의미한다. 반면 스핀코팅 공정을 사용하여 제작한 유기 하이브리드 탠덤 태양전지의 전류-전압 특성 커브를 보면, 상부 고분자 활성층을 형성하면서 유기용매에 의해 단분자 하부 소자 및 중간층이 손상되어 0.51 V의 V_{OC} 를 갖는다. 또한, 전극과 손상된 유기물 층의 계면에서 저항성분에 의한 성능저하가 동반되어 전류-전압 특성 커브의 기울기는 완만해지고, 효율은 1.82%로 매우 낮은 수준임을 확인할 수 있다.

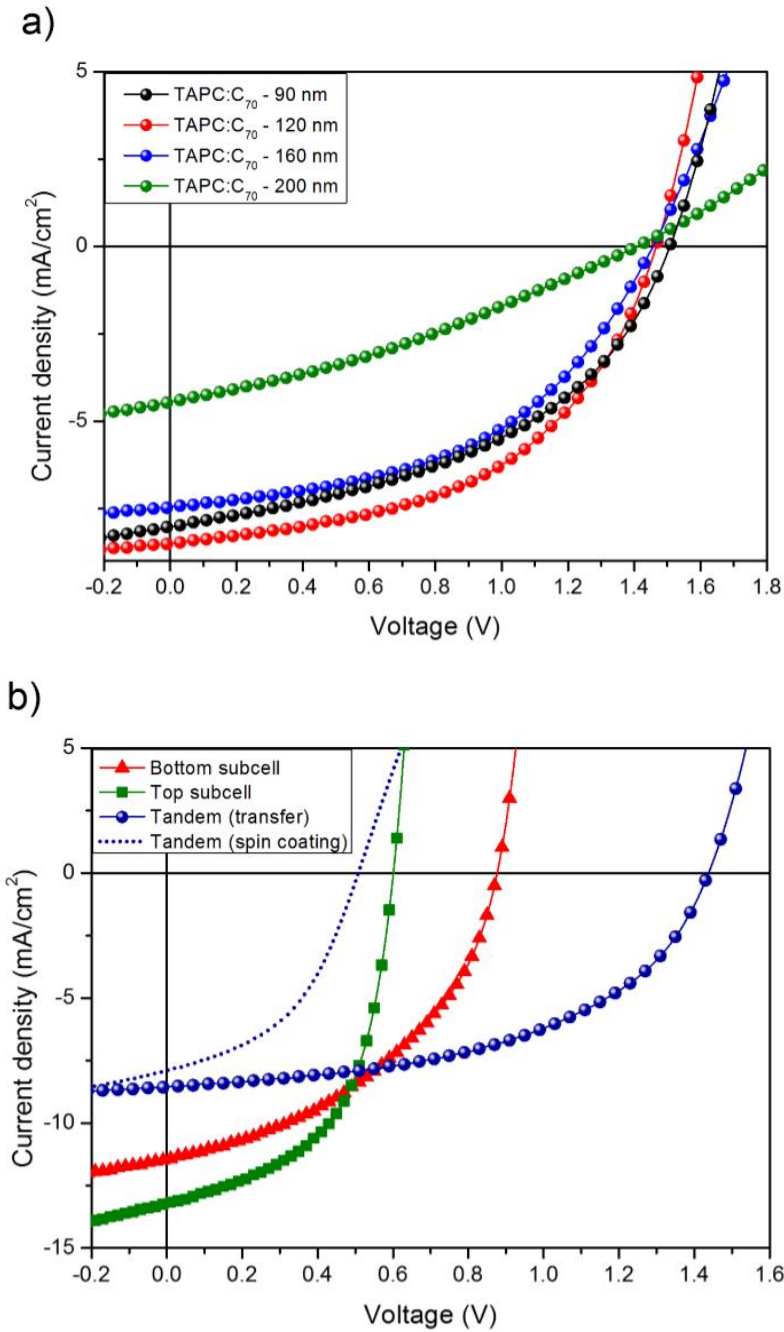


그림 22. (a) TAPC:C₇₀ 두께에 따른 유기 하이브리드 탠덤 태양전지의 전류밀도-전압(J-V) 특성. (b) TAPC:C₇₀ 두께가 120nm 일 때의 J-V 특성. 단일 소자는 각각 PCPDTBT:PC₇₀BM(초록색 사각형), TAPC:C₇₀(빨간색 삼각형)이고 스핀코팅으로 제작한 소자(점선).

표 3. 각각의 태양전지 소자의 광전 변환 특성표.

	TAPC:C₇₀ Thickness (nm)	J_{sc} (mA/cm²)	V_{oc} (V)	FF	PCE (%)
TAPC:C₇₀ Bottom single- junction cell	120	11.60	0.89	0.42	4.39
PCPDTBT:PC₇₀BM Top single- junction cell	-	13.20	0.59	0.55	4.26
Tandem PV cell (w/ transfer)	90	8.04	1.50	0.46	5.49
	120	8.48	1.46	0.51	6.26
	160	7.44	1.45	0.48	5.22
	200	4.45	1.40	0.32	1.99
Tandem PV cell (w/ spin coating)	120	7.90	0.51	0.45	1.82

제3절 외부 양자효율 분석

그림 23은 각각의 단일 소자와 탠덤 소자들의 외부 양자효율 (External quantum efficiency, EQE)을 측정한 것이다. TAPC:C₇₀ 단일 소자는 400~550 nm 영역에서 약 45%의 외부 양자효율을 갖는다. PCPDTBT:PC₇₀BM 단일 소자는 300~900 nm의 전반적인 영역에서 35% 이상의 외부 양자효율을 갖는다. 그리고 박막전사 기술을 사용하여 제작한 탠덤 태양전지의 경우 역시 300~900 nm의 전반적인 영역에서 외부 양자효율이 측정된다. 즉, 전사공정을 이용하여 제작한 탠덤 소자가 단일 소자들의 흡수 영역을 모두 포함하는 파장대역에서 전하를 생성하는 것을 확인할 수 있다.

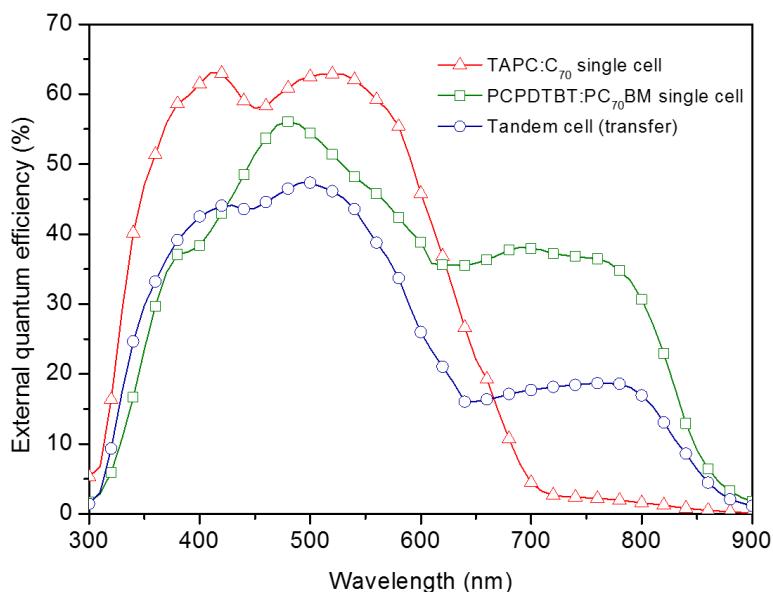


그림 23. TAPC:C₇₀, PCPDTBT:PC₇₀BM 단일 소자와 박막전사 기술을 사용하여 제작한 탠덤 소자의 EQE 측정 결과 그래프.

제4절 시뮬레이션 결과 비교 분석

박막전사 기술을 사용하여 제작한 탠덤 태양전지에 대한 결과(표 3)와 시뮬레이션을 통해 계산된 결과의 연관성은 정량적으로 설명할 수 있다(그림 24). 제3장 제3절에서 설명하였듯이, 시뮬레이션을 통해 소자의 J_{sc} 를 얻기 위해서는 각 활성층의 광 흡수 효율이 필요하다. 이를 구하기 위하여 우리는 직렬 방식의 셀에 입사하는 광자가 트랜스퍼 매트릭스 방법을 사용하여 활성층에 흡수될 확률을 계산하였다. 이후, 각각의 단일 소자가 두께에 따라 변하지 않는 IQE를 갖는 것으로 가정했다. 이렇게 얻어진 광 흡수 효율과 IQE를 곱하여 각 활성층 EQE(탠덤 셀에 입사한 광자가 활성층에서 분리된 전하 캐리어가 될 확률)를 계산하였다. 이후, 계산된 EQE를 전 파장에서 적분하여 각 단일 소자의 J_{sc} 를 산출하였으며, 그중 작은 값을 직렬 셀의 J_{sc} 추정치로 결정하였다. 그림 25는 두께 t 에 따라 J_{sc} 의 실험값(원) 및 시뮬레이션 된 값(실선)을 나타내며, 그래프 피팅의 매개변수로 간주되는 IQE는 실험과 시뮬레이션 사이의 총 오차를 최소화하기 위해서 0.76으로 결정하였다. 그래프를 보면 $t=200$ nm 를 제외한 $t=90, 120, 160$ nm은 시뮬레이션에 잘 맞는 것을 볼 수 있다. 이는 벌크 이종접합 층이 두꺼워서 생기는 현상으로, 전하의 수집이 잘 일어나지 않아 IQE의 감소가 일어나기 때문이다[36–38]. 따라서 실제 IQE가 0.76 보다 작을 것으로 예상되는 $t=200$ nm 제외한 나머지 세 개의 데이터는 시뮬레이션과 잘 맞는 것을 확인할 수 있다.

이 시뮬레이션의 결과는 정확한 J_{SC} 결과를 예측하기 위해 사용하기엔 적절하지 않을 수 있다. 하지만 시뮬레이션으로 구한 최대 J_{SC} 와 단순화를 위해 가정된 최대 J_{SC} 의 위치(삽입된 그래프)가 일치하는 것으로 보아 대략 소자가 몇 nm의 두께를 가지는 것이 가장 효율적인지 확인하는 데에는 유용하게 사용될 수 있을 것이라 예상된다.

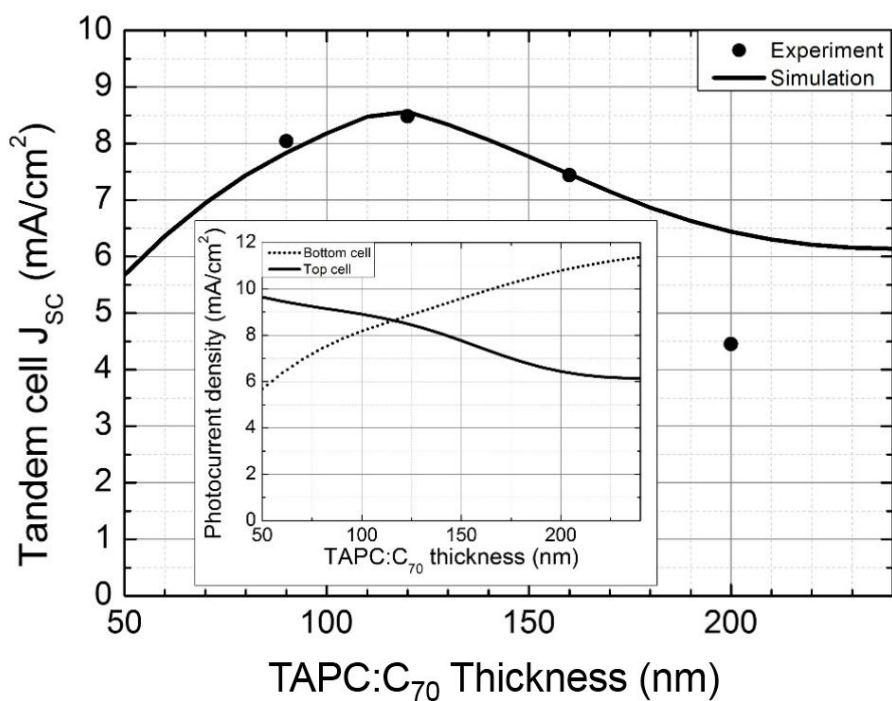


그림 24. 활성층 두께에 따른 시뮬레이션으로 구한 J_{SC} (실선)와 실제 측정된 J_{SC} (원).

(삽입된 그래프) TAPC:C₇₀ 두께에 따른 상, 하부 소자의 J_{SC} 계산 결과.

제5절 투과전자현미경을 이용한 단면 분석

박막전사 기술을 사용하여 제작한 유기 하이브리드 탠덤 태양전지와 스핀코팅 방법을 사용하여 제작한 탠덤 태양전지가 확연히 다른 성능을 보이는 원인은 그림 25의 투과전자현미경(transmission electron microscopy, TEM) 단면 사진으로부터 확인할 수 있다. 그림 25(a)는 스핀코팅 공정을 사용하여 제작한 탠덤 소자의 TEM 단면 사진이다. 스핀코팅 공정으로 제작한 소자는 단분자 활성층(120 nm)과 고분자 활성층(90 nm) 두께의 합과 다른 90 nm 두께의 얇은 활성층(i)을 갖는 것을 확인할 수 있다. 이는 단분자 하부소자와 중간전극 위에 고분자 활성층 용액을 스핀코팅 하는 과정에서 유기용매에 의해 단분자 하부층들이 모두 녹았기 때문이며, 그 결과 0.51 V의 낮은 개방전압과 1.82%의 낮은 전력변환효율을 갖는다(표 3). 반면, 박막전사 기술로 제작한 소자(그림 25(b))는 전사공정을 사용하여 형성한 고분자 상부소자(ii)와 증착공정을 사용하여 제작한 단분자 하부소자(iii)의 두 층이 손상 없이 잘 접합되어 있다. 박막전사 기술을 이용하여 제작한 탠덤 소자의 단면을 보면 고분자 활성층과 중간 전극 사이의 계면이 잘 구분되지 않는 부분(검은색 사각형)과 계면이 구분되는 부분(빨간색 사각형)이 존재한다. 계면이 잘 구분되지 않는 부분(검은색 사각형)의 확대 사진인 그림 25(c)를 보면 전사공정을 사용하여 형성한 고분자 박막과 진공 열증착 공정을 사용하여 형성한 중간전극 사이에 분자레벨에서의 손상된 부분이나 구멍(공동)없이 전기적으로 좋은

컨택을 하고 있는 것을 확인할 수 있다. 그림에서 확인할 수 있듯이, 박막전사 기술을 활용하면 전사공정을 통해 형성한 상부 고분자 활성층이 하부 단분자 활성층 및 중간전극에 손상 없이 전기적으로 좋은 컨택을 형성하기 때문에 전압손실이 없는 좋은 탠덤 소자를 제작할 수 있다. 계면이 구분되는 부분(빨간색 사각형)의 확대 사진인 그림 25(d)를 보면 고분자 박막과 중간전극 사이의 경계면이 관찰되며, 이 경계면이 생겨난 주된 원인은 TEM 촬영을 위해 전처리를 하는 과정에서 형성된 구멍(공동)(iv)과 손상을 입은 유기물(v) 때문이라고 여겨진다. 소자의 단면을 촬영하기 위해 준비한 시료 내부에 이런 구멍(공동)을 포함한 손상된 부분이 다수 존재하지만 전사공정을 통해 제작한 소자가 좋은 전기적 특성을 보이는 것으로 볼 때, 실제 소자의 제작과정 중에는 이러한 결함이 발생하지 않았을 것이라고 추측할 수 있다. 그러므로 그림 25(b)에서 관찰되는 결함들은 TEM 단면촬영을 위해 소자의 단면 시편을 준비하는 과정인 집속이온빔(focused ion beam, FIB)공정 도중에 발생한 것으로 추측된다. FIB 공정을 통해 소자를 절단하는 과정에서 이온빔의 높은 에너지에 의해 생긴 것이라고 생각되며[35], 실제로는 소자 전반에 걸쳐 그림 25(c)와 같은 계면을 이루고 있을 것이라 여겨진다.

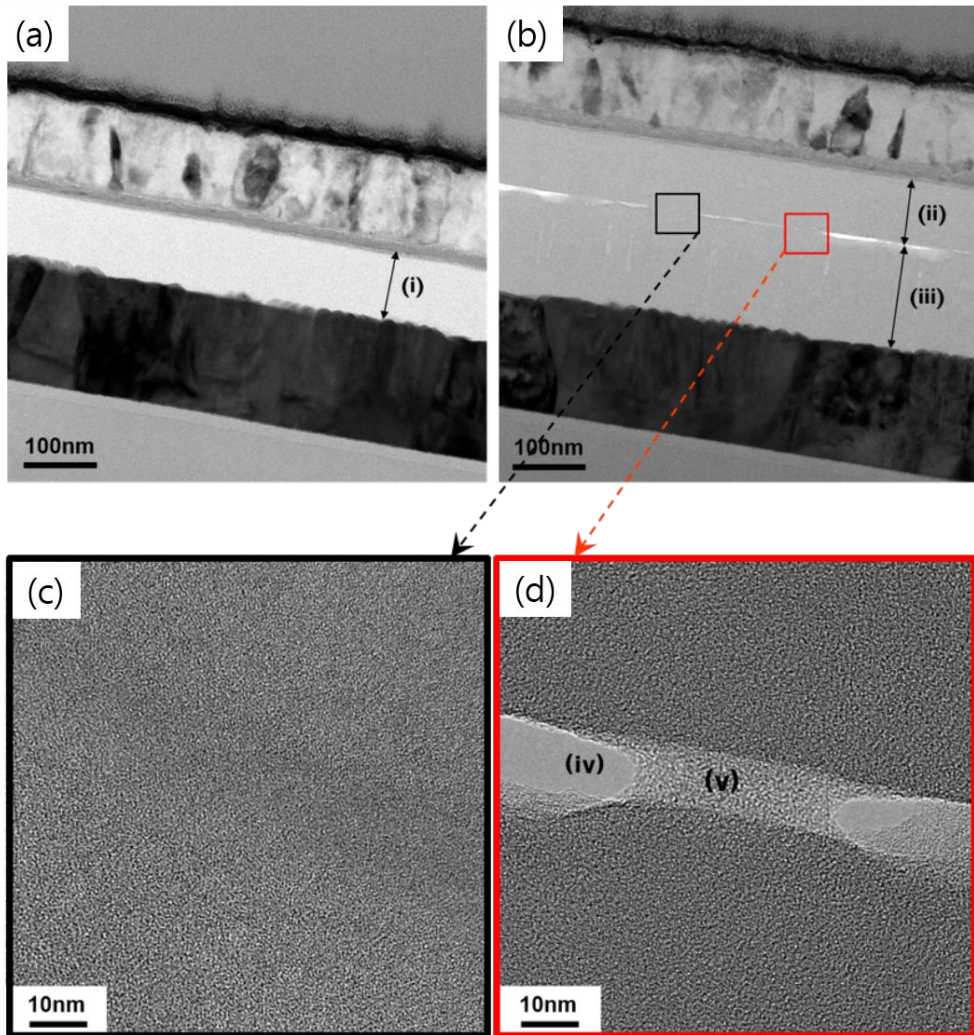


그림 25. 스핀코팅 공정으로 제작한 탠덤 소자(a)와 박막전사 공정을 이용하여 제작한 탠덤 소자(b)의 단면 사진. (c)와 (d)는 (b)에서의 네모영역을 각각 확대한 사진. (d)의 (iv)는 (b)사진에서 보이는 하얀색 띠의 일부분.

제5장 결론

본 논문에서 우리는 박막전사 기술을 사용하여 단분자 하부 소자 위에 고분자 상부 소자를 형성한 유기 하이브리드 탠덤 태양전지를 제작하였다. 이전 논문에서 고분자 하부 소자 위에 고분자 상부 소자를 형성하기 위해 제안했던 전사공정을 일부 개선하여 고분자-단분자 유기 하이브리드 탠덤 소자에 효과적으로 적용하였고, 제작한 소자의 전류-전압 특성 커브, 외부 양자효율, 단면 분석 등을 통해 박막전사 기술을 사용하여 제작한 소자가 매우 좋은 광전 변환 특성을 보임을 확인하였다. 먼저, 전류-전압 특성 커브 분석을 통해 제작한 탠덤 태양전지가 이를 구성하는 단일 소자들의 V_{oc} 값의 합의 98.6%에 달하는 1.46 V의 V_{oc} 값을 가짐을 확인하였고, 6.26%의 PCE를 가지는 것을 확인하였다. 이는 지금까지 보고된 유기 하이브리드 탠덤 태양전지와 비교했을 때 가장 높은 효율이다. 또한 제작한 탠덤 태양전지가 300~900 nm에 이르는 광범위한 영역에서 작동하는 것을 EQE 결과를 통해 확인하였다. 마지막으로 박막 전사 기술을 이용하여 제작한 고분자 활성층이 단분자 기반의 중간층 위에 특별한 손상 없이 효과적으로 형성되었기 때문에, 직렬연결을 가진 탠덤 소자로서 매우 이상적인 수치의 개방 전압 값과 높은 효율을 달성할 수 있었음을 TEM 단면 분석을 통해 확인하였다. 본 연구진은 고분자 박막전사 기술을 사용하여 용액공정의 고분자

활성층을 단분자 하부 층들의 손상 없이 상부에 형성하였고, 고분자 상부 활성층을 갖는 유기 하이브리드 탠덤 태양전지를 성공적으로 구현하였다. 이와 더불어 활성층 물질의 흡수만을 고려하여 탠덤 소자를 구성할 물질을 선택할 수 있음을 보여주었다. 본 논문에서 소개한 고분자 박막전사 기술은 추후 개발될 여러 고효율의 단분자, 고분자 활성층 물질에 적용될 수 있을 것이며, 이로 인해 유기 하이브리드 탠덤 태양전지의 고효율화를 주도할 수 있을 것으로 기대된다.

참고문헌

- [1] A. W. Hains, Z. Liang, M. A. Woodhouse, and B. A. Gregg, "Molecular semiconductors in organic photovoltaic cells," *Chem. Rev.*, **110**, 6689–6735, (2010).
- [2] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, and A. J. Heeger, "Polymer Photovoltaic Cells - Enhanced Efficiencies Via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions," *Science*, **270**, 1789–1791, (1995).
- [3] K. L. Mutolo, E. I. Mayo, B. P. Rand, S. R. Forrest, and M. E. Thompson, "Enhanced Open-Circuit Voltage in Subphthalocyanine/C₆₀ Organic Photovoltaic Cells," *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 8108–8109, (2006).
- [4] J. You, L. Dou, K. Yoshimura, T. Kato, K. Ohya, T. Moriarty, K. Emery, C.-C. Chen, J. Gao, G. Li, and Y. Yang, "A polymer tandem solar cell with 10.6% power conversion efficiency," *Nat. Commun.*, **4**, 1446, (2013).
- [5] G. Li, V. Shrotriya, J. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery, and Y. Yang, "High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends," *Nat. Mater.*, **4**, 864–868, (2005).
- [6] K. L. Chopra, P. D. Paulson, and V. Dutta, "Thin-film solar cells: an overview," *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, **12**, 69–92, (2004).
- [7] F. Guo, N. Li, F. W. Fecher, N. Gasparini, C. O. R. Quiroz, C. Bronnbauer, Y. Hou, V. V Radmilović, V. R. Radmilović, E. Spiecker, K. Forberich, and C. J. Brabec, "A generic concept to overcome bandgap limitations for designing highly efficient multi-junction photovoltaic cells," *Nat. Commun.*, **6**, 7730, (2015).
- [8] E. Lee, J. Kim, and C. Kim, "Polymer tandem photovoltaic cells with molecularly intimate interfaces achieved by a thin-film transfer technique," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **105**, 1–5, (2012).
- [9] J. Gilot, M. M. Wienk, and R. A. J. Janssen, "Optimizing polymer Tandem solar cells," *Adv. Mater.*, **22**, 67–71, (2010).
- [10] J. Y. Kim, K. Lee, N. E. Coates, D. Moses, T. Nguyen, M. Dante, and A. J. Heeger, "Efficient Tandem Polymer Solar Cells Fabricated by All-Solution Processing," *Science*, **317**, 222–225, (2007).
- [11] A. Hadipour, B. de Boer, and P. W. M. Blom, "Device operation of organic tandem solar cells," *Org. Electron. physics, Mater. Appl.*, **9**, 617–624, (2008).
- [12] W. Shockley and H. J. Queisser, "Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells," *J. Appl. Phys.*, **32**, 510–519, (1961).
- [13] J. Y. Kim, K. Lee, N. E. Coates, D. Moses, T. Nguyen, M. Dante, and A. J. Heeger, "Fabricated by All-Solution Processing," *Science*, **317**, 222–225, (2007).

- [14] M. Riede, C. Uhrich, J. Widmer, R. Timmreck, D. Wynands, G. Schwartz, W. M. Gnehr, D. Hildebrandt, A. Weiss, J. Hwang, S. Sundarraj, P. Erk, M. Pfeiffer, and K. Leo, "Efficient organic tandem solar cells based on small molecules," *Adv. Funct. Mater.*, **21**, 3019–3028, (2011).
- [15] G. Dennler, H. J. Prall, R. Koeppe, M. Egginger, R. Autengruber, and N. S. Sariciftci, "Enhanced spectral coverage in tandem organic solar cells," *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 3–6, (2006).
- [16] A. Colmann, J. Junge, C. Kayser, and U. Lemmer, "Organic tandem solar cells comprising polymer and small-molecule subcells," *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 1–4, (2006).
- [17] A. G. F. Janssen, T. Riedl, S. Hamwi, H. H. Johannes, and W. Kowalsky, "Highly efficient organic tandem solar cells using an improved connecting architecture," *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 2005–2008, (2007).
- [18] D. W. Zhao, X. W. Sun, C. Y. Jiang, A. K. K. Kyaw, G. Q. Lo, and D. L. Kwong, "Efficient tandem organic solar cells with an Al/ MoO₃ intermediate layer," *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 083305, (2008).
- [19] B. J. Lee, H. J. Kim, W. i. Jeong, and J. J. Kim, "A transparent conducting oxide as an efficient middle electrode for flexible organic tandem solar cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **94**, 542–546, (2010).
- [20] B. E. Lassiter, J. D. Zimmerman, and S. R. Forrest, "Tandem organic photovoltaics incorporating two solution-processed small molecule donor layers," *Appl. Phys. Lett.*, **103**, 123305, (2013).
- [21] D. Wöhrle and D. Meissner, "Organic Solar Cells," *Adv. Mater.*, **3**, 129–138, (1991).
- [22] A. Pivrikas, N. S. Sariciftci, G. Juska, and R. Osterbacka, "A review of charge transport and recombination in polymer/fullerene organic solar cells," *Prog. Photovolt Res. Appl.*, **15**, 659–676, (2007).
- [23] D. Gupta, S. Mukhopadhyay, and K. S. Narayan, "Fill factor in organic solar cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **94**, 1309–1313, (2010).
- [24] "NREL: National Center for Photovoltaics Homepage".
<http://www.nrel.gov/ncpv>
- [25] J.-H. Huang, Z.-Y. Ho, T.-H. Kuo, D. Kekuda, C.-W. Chu, and K.-C. Ho, "Fabrication of multilayer organic solar cells through a stamping technique," *J. Mater. Chem.*, **19**, 4077, (2009).
- [26] D. H. Wang, D. G. Choi, K. J. Lee, O. O. Park, and J. H. Park, "Active layer transfer by stamping technique for polymer solar cells: Synergistic effect of TiO_x interlayer," *Org. Electron. physics, Mater. Appl.*, **11**, 599–603, (2010).
- [27] T. Ameri, G. Dennler, C. Lungenschmied, and C. J. Brabec, "Organic tandem solar cells: A review," *Energy Environ. Sci.*, **2**, 347–363, (2009).
- [28] L. a a Pettersson, L. S. Roman, and O. Inganäs, "Modeling photocurrent action spectra of photovoltaic devices based on organic thin films Modeling

- photocurrent action spectra of photovoltaic devices based on organic thin films,” *J. Appl. Phys.*, **487**, 487–496, (2011).
- [29] B. Ray, P. R. Nair, R. Edwin García, and M. A. Alam, “Modeling and optimization of polymer based bulk heterojunction (BH) solar cell,” *IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM)*, 1–4, (2009).
 - [30] H. J. Yoon, D. H. Jun, J. H. Yang, Z. Zhou, S. S. Yang, and M. M. C. Cheng, “Carbon dioxide gas sensor using a graphene sheet,” *Sensors Actuators, B Chem.*, **157**, 310–313, (2011).
 - [31] L. Ye, Y. Jing, X. Guo, H. Sun, S. Zhang, M. Zhang, L. Huo, and J. Hou, “Remove the Residual Additives toward Enhanced Efficiency with Higher Reproducibility in Polymer Solar Cells,” *J. Phys. Chem. C*, **117**, 14920–14928, (2013).
 - [32] A. Zusan, B. Giesecking, M. Zerson, V. Dyakonov, R. Magerle, and C. Deibel, “The effect of diiodooctane on the charge carrier generation in organic solar cells based on the copolymer PBDTTT-C,” *Sci. Rep.*, **5**, 8286, (2015).
 - [33] M. Zhang, H. Wang, H. Tian, Y. Geng, and C. W. Tang, “Bulk heterojunction photovoltaic cells with low donor concentration,” *Adv. Mater.*, **23**, 4960–4964, (2011).
 - [34] A. Hadipour, B. De Boer, and P. W. M. Blom, “Organic tandem and multi-junction solar cells,” *Adv. Funct. Mater.*, **18**, 169–181, (2008).
 - [35] S. Kim, M. Jeong Park, N. P. Balsara, G. Liu, and A. M. Minor, “Minimization of focused ion beam damage in nanostructured polymer thin films,” *Ultramicroscopy*, **111**, 191–199, (2011).
 - [36] Slooff, L. H. *et al.* “Determining the internal quantum efficiency of highly efficient polymer solar cells through optical modeling,” *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 143506, (2007).
 - [37] George F. Burkhar, E. T. H., Shawn R. Scully, and Michael D. McGehee, “Incomplete Exciton Harvesting from Fullerenes in Bulk Heterojunction Solar Cells,” *Nano Letters*, **9**, 4037–4041, (2009).
 - [38] Li, G., Shrotriya, V., Yao, Y. & Yang, Y. “Investigation of annealing effects and film thickness dependence of polymer solar cells based on poly(3-hexylthiophene),” *J. Appl. Phys.*, **98**, 043704, (2005).

Abstract

Fabrication of organic hybrid tandem solar cells based on bottom small molecule and top polymer subcells using thin-film transfer technique

Hyejin Hwang

Program in Nano Science and Technology

Seoul National University

We introduce an organic hybrid tandem solar cell having polymer and small molecule active layers as top and bottom sub cells by using a very simple and reliable thin-film transfer technique. The organic solvents potential to dissolve organic materials were completely removed before the thin-film transfer so that the polymer film can be fabricated without any damages on the small molecule layer. PCPDTBT:PC₇₀BM and TAPC:C₇₀ were selected respectively as top and both active layers because they absorb light in the explicitly different wavelength ranges. To realize the proposed device, the PCPDTBT:PC₇₀BM polymer active layer was transferred on TAPC:C₇₀ small molecule layer.

In this work, we demonstrate an organic hybrid tandem solar cell whose polymer-based top active layers are formed on small molecule-based bottom layers and an intermediate electrode by using thin film transfer technique with PDMS

stamp. Using this technique, organic hybrid tandem solar cells V_{OC} of 1.44 V was achieved and it has up to 98% of the sum of both single cells' V_{OC} . We also confirmed that the tandem solar cell shows higher PCE of 6.21% than both single-layer devices. EQE is also measured to show that organic hybrid tandem photovoltaic cells can absorb 300~900 nm wavelength region. Additionally, it was examined through TEM that the top polymer layer was successfully transferred to the bottom layer without any damages while showing the obvious interfaces between them. These results show that thin-film transfer technique facilitates effectively transferring most types of polymer films on various small molecule layers, which present the proposed strategy can be a special way to overcome the fabrication limit related with the harmful solvents. And this study brings a possibility to realize various combinations of the multi-junction layers. Furthermore, this work expands the potential of organic hybrid tandem cells on high efficiency solar cell applications such as.

Keywords : Organic hybrid tandem solar cells, Thin-film transfer technique,

Small molecule, Polymer

Student Number : 2014-24836